

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MARSEILLE

pour l'obtention

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert MORLOCK

1^{re} Thèse. — Recherches sur les Champs de Forces Superficiels
et l'Étalement des Liquides.

2^{me} Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Mars 1946 devant la Commission d'Examen.

MM. A. TIAN, Président,

L. MARGAILLAN

P. ROUARD

R. MERIGOUX

} Examinateurs

MARSEILLE

—
IMPRIMERIE MARSEILLAISE

39, Rue Sainte

—
1947

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MARSEILLE

pour l'obtention

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert MORLOCK

1^{re} Thèse. — Recherches sur les Champs de Forces Superficiels
et l'Étalement des Liquides.

2^{me} Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Mars 1946 devant la Commission d'Examen.

MM. A. TIAN, Président,

L. MARGAILLAN

P. ROUARD

R. MERIGOUX

} Examineurs

MARSEILLE

IMPRIMERIE MARSEILLAISE

39, Rue Sainte

1947

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur :

M. Fr. MARTY

Maître de Conférences de Mathématiques

(14 juin 1940)

Doyen et Professeur honoraire : M. A. MARCHAUD

Professeurs honoraires :

MM. M. CAULLERY, Ch. FABRY, J. PÉRÈS, J. COTTE, H. BIERRY.

Doyen : M. E. TRAYNARD **Assesseur :** M. P. CHOUX.

Secrétaire : M. H. LANFRANCHI.

Professeurs :

MM. P. SÈVE	<i>Physique industrielle</i>
A. TIAN	<i>Chimie générale</i>
M. KOLLMANN	<i>Zoologie générale</i>
J. BOSLER	<i>Astronomie</i>
E. TRAYNARD	<i>Calcul différentiel et intégral</i>
L. MARGAILLAN	<i>Chimie industrielle</i>
G. CORROY	<i>Géologie et minéralogie</i>
P. CHOUX	<i>Botanique générale</i>
E. RAYMOND	<i>Chimie P. C. B.</i>
R. THIRY	<i>Mécanique rationnelle</i>
G. PETIT	<i>Biologie animale</i>
H. PRAT	<i>Biologie végétale</i>
P. ROUARD	<i>Physique générale</i>
N.	<i>Physiologie</i>
R. CERIGHELLI	<i>Agronomie</i>

Chargé de Cours :

M. G. MORIN *Physiologie* |

Maîtres de Conférences :

MM. R. JAUSSEMERAND	<i>Physique P. C. B.</i>
E. BLANC	<i>Mathématiques</i>
L. SACKMANN	<i>Mécanique des fluides</i>
P. DESNUELLE	<i>Corps gras</i>

Chargés de Conférences :

MM. Et. ROUCH	<i>Océanographie</i>
J. ROCHE	<i>Chimie biologique</i>
M ^{me} TAXY-FABRE	<i>Géographie physique et géologie appliquée.</i>
MM. E. CALVET	<i>Chimie</i>
J. TIMON-DAVID	<i>Zoologie agricole</i>
A. FAVRE	<i>Météorologie</i>
G. MALCUIT	<i>Botanique appliquée</i>

Maîtres de Conférences honoraires :

MM. E. MEISSONNIER, L. LAURENT, H. BIMAR, D. RICARD.

R. MORLOCK

RECHERCHES SUR
LES CHAMPS DE FORCES
SUPERFICIELS
ET
L'ÉTALEMENT DES LIQUIDES



A Monsieur L. MARGAILLAN

Hommage respectueux.

A Monsieur R. MERIGOUX

Très amical hommage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Avant - Propos

Lorsqu'on dépose une goutte d'acide gras (ou d'une huile végétale) sur de l'eau, on constate un étalement extrêmement rapide, tandis que, sur une surface métallique, l'étalement se réduit à un aplatissement limité.

Une huile de paraffine semble, au contraire, rester en masse sur l'eau et s'étendre lentement sur un métal.

Nous nous sommes proposé d'étudier ces phénomènes et, en général, le mécanisme de l'étalement d'un liquide déposé sur un métal.

Dans une première partie, nous commencerons par étudier d'abord l'étalement des liquides à l'aide des données classiques de la Physique (théorie de la capillarité).

Nous étudierons ensuite l'influence de la constitution moléculaire de la matière, ce qui nous amènera à utiliser les conséquences d'une théorie simplifiée du champ de forces superficiel.

Dans une deuxième partie, nous exposerons les recherches expérimentales effectuées en vue de contrôler les déductions théoriques de la première partie et d'en confirmer, s'il y a lieu, les hypothèses.

Les références bibliographiques ont été reportées à la fin du présent travail [renvois par numéros entre crochets]. De même, les précisions ou développements qui ne sont pas indispensables à l'exposition sont réunis sous forme de notes au bas des pages (numéros entre parenthèses) ou reportés à la fin des chapitres (renvois numérotés).

La bibliographie n'a pas la prétention d'être complète.

C'est une bibliographie critique où ne figurent que les mémoires originaux qui nous ont paru se rapporter le plus directement à notre exposé.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

Etude Théorique de l'Étalement des Liquides d'après la Théorie de la Capillarité

RAPPEL DE LA NOTION DE TENSION SUPERFICIELLE

On a d'abord assimilé la surface libre d'un liquide, ainsi que les interfaces, à une membrane uniformément tendue dont la tension dite « *tension superficielle (ou interfaciale)* » est indépendante de la forme de la surface [YOUNG -1-6]. Cette tension est une caractéristique du système étudié et ne dépend que de la température [2-3].

Cette image est aujourd'hui remplacée par l'hypothèse d'une *couche de passage (couche capillaire)*, de propriétés différentes de celles de la masse et dont l'épaisseur serait, à la température ordinaire, de l'ordre de 10^{-7} cm. (1), ce qui correspond au rayon d'activité moléculaire. L'existence de cette couche entraîne celle de la tension superficielle, action tangentielle à la surface à laquelle on a longtemps limité les causes des phénomènes capillaires.

Cette hypothèse ne peut donc s'appliquer qu'à des masses de liquide d'épaisseur nettement supérieure à cette couche [5] et ne doit en aucun cas être étendue à une couche mince mono-moléculaire.

Une conséquence de la présence de cette tension superficielle ou interfaciale est l'apparition, lorsque la surface n'est pas plane, d'une différence de pression de chaque côté de la couche

(1) Soit environ 2 à 3 fois le diamètre moyen d'une molécule [4].

de passage et dont la valeur s'exprime par la formule établie par LAPLACE en 1806 [6] :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad 1)$$

où :

Δp est la différence de pression comptée positivement si la surface est convexe.

R_1 et R_2 les deux rayons de courbures principaux de la surface (positifs si celle-ci est convexe).

γ la tension superficielle.

Réciproquement s'il existe une différence de pression, la surface s'incurvera jusqu'à ce que cette formule soit vérifiée.

La formule de LAPLACE s'applique aussi aux membranes réelles.

ENERGIE SUPERFICIELLE.

On sait que LAPLACE expliquait l'existence de la tension superficielle par la différence d'attraction agissant sur les molécules superficielles, la cohésion des autres molécules ne se faisant sentir pour celles-là que du côté de la masse du liquide [6] (voir page 38).

Toute déformation de la surface nécessite donc la dépense d'un certain travail représentant l'énergie nécessaire pour lutter contre cette cohésion, et on peut par suite définir également l'état de la couche superficielle par l'énergie à fournir pour augmenter la surface de 1 cm² [GAUSS 7]. C'est ce qu'on appelle « l'énergie superficielle » (1).

Cette notion peut s'étendre aussi aux solides. Comme conséquence l'aire de toute surface libre ou interface tend à diminuer (Principe de l'énergie minimum).

On appelle *travail de cohésion*, l'énergie recueillie lorsque l'on met en contact 1 cm² de surface d'un liquide avec un autre cm² de ce même liquide [HARKINS 8]. Il a pour valeur numérique le double de l'énergie superficielle :

$$W_A = 2 \gamma_A$$

(1) La tension superficielle exprimée en dynes par centimètre a même valeur numérique que l'énergie superficielle exprimée en ergs par cm².

On appelle *travail d'adhésion* [8] l'énergie libérée lorsque l'on met en contact 1 cm² de surface d'un liquide d'énergie superficielle γ_A avec 1 cm² d'un autre corps (solide ou liquide) d'énergie superficielle γ_B .

On peut dire que l'adhésion est une cohésion incomplète qui laisse subsister par cm² de surface une énergie interfaciale γ_{AB} . Les quantités W_{AB} , γ_A , γ_B et γ_{AB} sont liées par la relation de DUPRÉ [9] :

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad 2)$$

ETALEMENT D'UN LIQUIDE SUR UN AUTRE LIQUIDE DE DENSITE PLUS ELEVEE ET NON MISCIBLE AVEC LUI.

Considérons une goutte d'un liquide A au moment où elle vient d'être déposée sans vitesse initiale sur un liquide B de densité plus élevée [10].

L'expérience montre qu'elle commence par s'aplatir en forme de lentille. Ceci peut être considéré comme une conséquence de la formule de LAPLACE.

Si ω_A est le poids spécifique de A et h la différence de niveau entre le sommet de la goutte et le plan du contour, la différence de pression hydrostatique est $\omega_A h$.

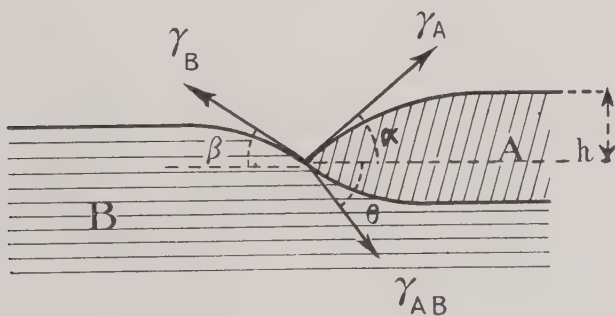


FIG. 1

De plus au sommet de la goutte, la surface n'étant pas plane, la pression est supérieure à la pression atmosphérique de

$$\frac{2 \gamma_A}{R} \quad (\text{R étant le rayon de courbure au sommet}).$$

En un point du contour la différence de pression avec l'extérieur est donc $\omega_A h + \frac{2\gamma_A}{R}$ et les rayons de courbures principaux R_1 et R_2 vérifieront l'égalité.

$$\gamma_A \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \omega_A h + \frac{2\gamma_A}{R}$$

ou

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2}{R} + \frac{\omega_A h}{\gamma_A}$$

Chaque point du contour est soumis, en outre, aux trois tensions superficielles et interfaciale γ_A , γ_B , γ_{AB} faisant respectivement les angles α , β , θ avec l'horizontale (figure 1).

Soit f la force résultante de la différence de pression. Pour que l'équilibre existe, il faut que l'on ait (1) :

$$\gamma_A \cos \alpha + \gamma_{AB} \cos \theta = \gamma_B \cos \beta + f \quad (3)$$

Lorsqu'il y a étalement les angles α , β et θ diminuent, de même que f , et les valeurs limites de 2 membres de l'équation 3 sont $\gamma_A + \gamma_{AB}$ et γ_B .

En particulier si $\gamma_B \geq \gamma_A + \gamma_{AB}$ l'équilibre ne pourra jamais être atteint et l'étalement se poursuivra jusqu'à ce que le liquide A ait formé une couche monomoléculaire, qui pourra elle-même se détendre encore et se comporter comme un gaz à deux dimensions [13-14].

Il n'est pas nécessaire que le liquide A soit insoluble dans le liquide B pour former une couche monomoléculaire. Le même phénomène se reproduit pour les solutions (2). [Relation de GIBBS 15-15bis]. La couche ainsi formée est une *couche d'adsorption* en équilibre avec le reste de la solution [LANGMUIR 16-17-18]. Elle existe même si le corps A est un solide ou même un gaz [19].

Ces couches monomoléculaires sont orientées (3), [HARKINS,

(1) On suppose en général β nul, de même f , ce qui est très approximatif. C'est alors la règle classique dite du triangle de NEUMAN [11-12].

Par « point de contour », il faut comprendre au moins une molécule de la lisière de la goutte, ce qui n'est pas très rigoureux du point de vue mécanique.

(2) Du moins pour celles dont la tension superficielle est inférieure à celle du solvant pur [DUCLAUX, 15 p. 43].

(3) C'est-à-dire que leurs molécules sont placées parallèlement entre elles et qu'elles présentent toutes la même extrémité au contact du solvant.

HARDY, LANGMUIR, DEVAUX 16 à 20] et possèdent des propriétés analogues à celles des gaz. On les retrouve aussi aux interfaces.

On sait combien leur étude a permis d'étendre nos connaissances sur les états solides et liquides (Par exemple : état mésomorphe des acides gras) [13-14-21-22].

De même les couches superficielles des liquides purs sont orientées, en particulier si leurs molécules sont polaires [23].

Par suite de cette orientation, les molécules de ces couches d'adsorption forment une *double couche électrique* [HELMOLTZ 24] les extrémités de chaque molécule étant polarisées et de même signe. Chacune est donc repoussée électrostatiquement par les autres, ce qui crée une pression de répulsion qui tend à les écarter les unes des autres (1) [E. FAHR 14].

D'après la relation de DUPRÉ (équation 2) l'inégalité $\gamma_B \geq \gamma_A + \gamma_{AB}$ peut s'écrire $\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \geq 2\gamma_A$

c'est-à-dire : $W_{AB} \geq W_A$

On a pu donc dire que l'étalement en couche monomoléculaire (étalement total) a lieu si l'adhésion du liquide sur son support est supérieure à sa cohésion [25].

C'est ce qui se produirait pour l'acide oléique sur l'eau. On a effet $\gamma_A = 32$, $\gamma_B = 73$, $\gamma_{AB} = 12$ d'où

$$W_{AB} (93) > W_A (64)$$

L'expérience montre que l'étalement est si rapide qu'on peut le comparer à un « coup de canon » [MARCELLIN 27] ou à une « explosion à 2 dimensions » [H. DEVAUX 28].

On a l'habitude de dire que l'action qui provoque l'étalement, c'est-à-dire la force qui agit sur les molécules formant 1 cm de lisière de la goutte, supposée déjà très plate, est la différence

$p = \gamma_B - (\gamma_A + \gamma_{AB})$ où $p = W_{AB} - W_A$, appelée *pression superficielle* [25-29].

Remarquons que cela revient à appliquer aux couches monomoléculaires la théorie de la tension superficielle qui précisément ne s'applique pas à des couches de cette épaisseur (2), (voir page 9) dont les propriétés sont anormales [26].

(1) Les molécules du support liquide étant elles-mêmes mobiles et orientées également, la répulsion peut aussi les écarter facilement si aucun obstacle ne s'y oppose.

(2) L'expérience montre du reste que la pression superficielle mesurée ne concorde avec la valeur ainsi calculée, que pour des couches épaisses, non encore monomoléculaires. La pression de ces dernières est beaucoup plus faible (par exemple : 0,1 dyne au lieu de 30 pour l'acide oléique sur l'eau [DERVICHIAN 25]).

Il est beaucoup plus normal de dire que la pression d'étalement est principalement la pression de répulsion électrostatique existant dans la double couche électrique ainsi formée [FAHIR 14-29].

Il existe entre la pression d'étalement P et la surface recouverte S , la même relation (à deux dimensions) qu'entre la pression et le volume d'un gaz $PS = KT$.

La constante K n'a la même valeur ($= R$ constante des gaz parfaits) que si l'on prend pour P la valeur $P_A + P_E$ (P_A est la pression due à l'agitation thermique et P_E celle due à la répulsion électrostatique). P aurait également pour valeur $P = p + \pi$, p étant la pression superficielle mesurée expérimentalement et π l'analogue, à 2 dimensions, de la pression interne, c'est-à-dire de la cohésion [13-14-29] (1).

Une couche monomoléculaire surétendue est donc plutôt comparable à un gaz ionisé ou mieux à un nuage d'électrons, qu'à un gaz ordinaire.

Ceci conduit à admettre sur la lisière des couches monomoléculaires l'existence d'une zone de passage à 2 dimensions analogue à la couche capillaire qui a 3 dimensions, et que par simplification on peut caractériser par une « tension linéaire » [31] (2).

VITESSE D'ETALEMENT

L'étude expérimentale (par cinématographie par exemple) de l'étalement des gouttes sur un liquide conduit aux résultats suivants : [32-33-34].

La vitesse, très grande au début, diminue rapidement et tend vers une limite. Le phénomène est analogue à celui de la chute libre des corps dans l'air, le frottement dû à la viscosité du support, créant une résistance analogue à la résistance de l'air (3).

(1) Aux grandes dilutions l'agitation thermique reste seule sensible et la loi des gaz parfaits est alors vérifiée expérimentalement, la pression électrostatique ainsi que la pression interne ayant disparu. De même il faut prendre pour S une valeur de la forme $(a - b)$ (Equation de VAN DER WAALS) [30].

(2) Comparable à la tension d'un fil tendu.

(3) Pour l'huile d'olive sur l'eau la vitesse est de 67 cm./sec. après 1/160^e de seconde et tend vers 15 cm./sec. après 1 sec. [LANDT et VOLMER 32].

Pour l'acide oléique sur l'eau la vitesse limite est de 25 cm./sec. [37].

Les composés très polaires s'étalent beaucoup plus vite que les autres [35].

La viscosité des liquides polaires n'a que peu d'influence sur leur vitesse d'étalement (1). Par contre celle des liquides peu ou pas polaires influe sur cette vitesse [Woog 32 p. 88]. Par suite de la formation rapide d'une couche d'adsorption, la présence de faibles quantités de composés très polaires dans un liquide peu ou pas polaire, augmente beaucoup sa vitesse d'étalement [32-36] en même temps que la tension interfaciale diminue rapidement [38].

EQUILIBRE D'UNE GOUTTE SUR UN LIQUIDE

Revenant à l'équation 3, examinons le cas où

$$\gamma_B < \gamma_A + \gamma_{AB}.$$

L'équilibre est alors possible.

On néglige en général l'influence de la différence de pression hydrostatique f entre le sommet et la lisière, et on dit (2) qu'il suffit que les angles et les tensions satisfassent à la relation:

$$\gamma_P \cos \beta = \gamma_A \cos \alpha + \gamma_{AB} \cos \theta \quad (4)$$

En réalité f n'est jamais négligeable, surtout au début de l'étalement, et on a bien :

$$f + \gamma_B \cos \beta = \gamma_A \cos \alpha + \gamma_{AB} \cos \theta \quad (3)$$

En l'état actuel de la question, il est impossible d'expliciter la valeur de f et par suite de déterminer par le calcul la valeur des angles au moment de l'équilibre (3). Il faudrait, en effet, faire intervenir la masse de la goutte et établir d'autres équations contenant les mêmes variables.

On conçoit cependant qu'il puisse exister une série de valeurs d'équilibre, la position la plus stable étant celle pour

(1) Pour l'acide oléique (viscosité 0,31 à 20°) et l'huile d'olive (viscosité 0,78 à 20°), la vitesse sur l'eau est presque la même. Pour l'huile de ricin, malgré sa viscosité énorme (8,2 à 20°) la vitesse est encore de 70 % de celle de l'acide oléique [32]. Les tensions superficielles et interfaciales de ces trois liquides sont très voisines.

(2) On suppose même pour simplifier encore que $\beta=0$ et que par suite $\cos \beta=1$ ce que l'expérience ne vérifie jamais (sauf pour les couches monomoléculaires).

(3) Il est facile toutefois d'établir les relations : $2 \gamma_B \sin \beta = r H \omega^A$

et pour une large goutte $H = \sqrt{\frac{2 \gamma^A (1 + \sin \alpha)}{\omega^A}}$ où H est la hauteur de la goutte au dessus du niveau du cercle de contact de rayon r . (Renvoi N° 1, p. 23).

laquelle f sera minimum, ce qui correspond au système d'énergie minimum (1).

ÉTALEMENT D'UN LIQUIDE SUR UNE SURFACE SOLIDE PLANE ET HORIZONTALE.

On a l'habitude de dire que le problème est le même sur une surface solide plane et horizontale que sur une surface liquide, en faisant intervenir la tension superficielle du solide. Mais, outre que cette dernière grandeur est difficilement concevable, il paraît impossible, du point de vue mécanique, de réaliser un équilibre avec trois forces disposées comme sur la figure 2.

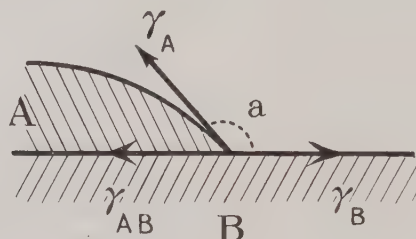


FIG. 2

Seule une analyse plus serrée, faisant intervenir les forces d'affinités et l'agitation thermique permettra de rendre compte de l'équilibre des particules situées au sommet des angles de raccordement (voir page 65).

En refaisant un calcul général analogue à celui de J. PERRIN [41] on établit facilement (Renvoi n° 1, p. 23) qu'une goutte ne peut dépasser une hauteur maximum indépendante de sa masse et qui, pour une large goutte (surface au sommet assimilable à un plan), est donnée par la relation (2) :

$$H = \sqrt{\frac{2 \gamma_A (1 + \cos a)}{\omega_A}} \quad (5)$$

où a est l'angle de raccordement, c'est-à-dire l'angle, extérieur à la goutte, de sa surface et du support.

(1) Si γ_A est inférieur à γ_B le recouvrement de B par A diminue l'énergie superficielle totale, l'étalement se produira donc complètement.

(2) L'équation générale fait intervenir le rayon de courbure au sommet (Renvoi N° 1). On peut également l'établir par d'autres méthodes (Renvoi N° 2, p. 29).

En particulier, si $\cos \alpha$ tend vers -1 (mouillage complet) H tend vers 0 , c'est-à-dire que l'étalement deviendra total, la goutte se transformant, comme sur un liquide, en couche monoléculaire (si la surface offerte est suffisante).

Pour des gouttes en plafond le même calcul montre que seules les très petites gouttes peuvent subsister (Renvoi n° 1 p. 26).

Ce calcul peut s'appliquer aussi aux gouttes reposant sur un liquide (p. 15) et conduit à des résultats analogues (Renvoi n° 1. p. 26).

FORME DES GOUTTES

Comme sur un support liquide, en chaque point de la surface la tension superficielle équilibre la différence de pression

$$p = \omega_A h + \frac{2 \gamma_A}{R} \quad (\text{voir page 12}) \text{ entre l'intérieur et l'extérieur.}$$

On peut en déduire l'équation représentant la courbe méridienne. Mais dans l'état actuel de nos connaissances mathématiques, on aboutit à une équation intégrale impossible à résoudre, sauf dans certains cas particuliers (Renvoi n° 2, p. 29).

MECANISME DE L'ETALEMENT.

Par analogie avec ce qui se passe lorsque l'on place une vessie ou un pneu sur un plan, on peut penser que la goutte commence par s'affaisser sur elle-même ; le bourrelet formant bordure roule sur le support, le raccordement étant tangentiel. S'il n'y avait aucune affinité entre le liquide et le support, l'étalement s'arrêterait lorsque la hauteur aurait atteint la valeur (1)

$$H_1 = 2 \sqrt{\frac{\gamma_A}{\omega_A}} \quad 5 \text{ bis)}$$

Supposons la goutte très large, nous pouvons assimiler la bordure à un élément de cylindre. La formule de LAPLACE (équation 1) nous donnera la valeur du rayon de courbure R ,

(1) $\cos \alpha = 1$ ($\alpha = 0$) dans l'équation 5 (Page 16).

au point de contact (Figure 3) $R_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\gamma A}{\omega A}} = \frac{H}{4}$ (1).

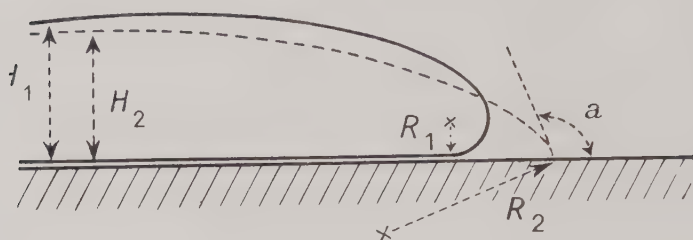


FIG. 3

C'est le cas limite, tel que celui des larges gouttes d'eau que l'on peut observer sur les feuilles de certains végétaux [43] (2).

Mais s'il y a affinité, ce qui est le cas général, si faible soit-elle, les molécules de la surface de la goutte situées à une distance inférieure au rayon d'activité moléculaire, sont attirées par le support, ce qui augmente la surface de contact. Le raccordement n'est plus tangentiel mais forme un angle a non nul et inférieur à π . La hauteur de la goutte diminue et le mouvement s'arrête lorsque la cohésion du liquide contrebalance cette influence.

La formule de LAPLACE nous donne alors une relation entre la nouvelle hauteur $H_2 = \sqrt{\frac{2 \gamma A (1 + \cos a)}{\omega A}}$ (3)

(1) Puisque $\omega A H_1 = \frac{\gamma A}{R_1}$ (le rayon de courbure au sommet est infini).

(2) Ainsi que celui d'une goutte de rosée ou d'une goutte en caléfaction, si on néglige les tourbillons de convection. Mais on ne peut parler de contact réel entre la goutte et le support [44].

(3) L'angle de raccordement a est donc une caractéristique du système liquide-solide étudié et peut servir de mesure à l'affinité, cet angle variant dans le même sens que celle-ci. On peut même considérer $\cos a$ comme un paramètre qui conditionne la mouillabilité. S'il est compris entre -1 et $+1$, il n'y a pas étalement et sa valeur correspond au cosinus de l'angle de contact. S'il est supérieur à 1 , il y a étalement total et il n'a plus de signification géométrique.

et le rayon de courbure R_2 aux points de contact :

$$\omega_A \Pi_2 = \frac{\gamma_A}{R_2}$$

d'où

$$R_2 = \frac{H_2}{2(1 + \cos a)} = \sqrt{\frac{\gamma_A}{2\omega_A(1 + \cos a)}} \quad 6)$$

VITESSE D'ÉTALEMENT.

Comme sur un liquide, on doit trouver une vitesse limite, le frottement jouant le même rôle que la viscosité du liquide support dont l'influence sera étudiée au cours du présent travail (page 113).

Par contre la viscosité du liquide à étaler doit intervenir puisque, si sur un liquide l'alimentation de la coube se fait par l'intérieur de la surface de contact, au contraire sur un solide l'alimentation se fait par les couches supérieures, l'avancement étant analogue au déroulement d'une pièce d'étoffe ou au roulement d'une chenille de tracteur. Le frottement interne de ces couches règle donc le débit de celles-ci.

Les quelques recherches expérimentales faites antérieurement montrent que les vitesses d'étalement sont en effet plus faibles [45-138] sur les solides que sur les liquides et qu'elles sont comparables à celles observées dans les phénomènes de diffusion. [VOLMER et ADHIKARI 43].

PAROIS INCLINEES OU VERTICALES.

La pression d'étalement étant due à la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte qui se manifeste par l'existence de l'angle de raccordement, on peut se rendre compte que, sur une paroi inclinée ou verticale, les liquides dont l'angle de raccordement est inférieur à π (1) doivent avoir tendance à rouler vers le bas (par exemple : mercure sur verre), tandis que ceux dont l'angle de raccordement est égal à π (2), (par exemple : eau sur verre propre), doivent s'étaler de la même façon que sur une paroi horizontale, c'est-à-dire grimper en couche fine.

C'est ce que l'expérience vérifie. [36 bis].

(1) C'est-à-dire : les liquides qui « ne mouillent pas » la paroi.

(2) C'est-à-dire : les liquides qui « mouillent » la paroi.

Une masse illimitée de mercure se déprime en effet le long d'une paroi verticale d'une hauteur H satisfaisant à l'équation 5 : [BOUASSE 1 p. 138]

$$H = \sqrt{\frac{2 \gamma (1 + \cos a)}{\omega}}$$

tandis que le rayon de courbure au point de contact satisfait à l'équation 6 :

$$R = \frac{H}{2 (1 + \cos a)}$$

Pratiquement les surfaces solides n'étant que rarement rigoureusement propres et des forces d'affinité parasites intervenant pour freiner le mouvement de démouillage [47] une goutte laissera une trace formée par une couche au moins monomoléculaire [48] si ces forces sont suffisantes. Dans tous les cas le mouvement sera retardé surtout pour les faibles inclinaisons [49].

Le cas particulier des surfaces solides cylindriques creuses (tubes capillaires par exemple) conduit à la relation dite « Loi de JURIN » [50]

$$h = \frac{2 \gamma}{r \omega} \quad 7)$$

reliant la hauteur h d'ascension ou de dépression, dans un tube de rayon r , à la tension superficielle γ et au poids spécifique du liquide ω .

SURFACE SOLIDE QUELCONQUE.

On peut étendre les résultats généraux ci-dessus au cas d'une surface solide non plane.

Pour une surface concave, l'étalement sera favorisé par rapport à une surface plane. Il sera contrarié sur une surface convexe (1).

(1) Un calcul simple montre l'influence du rayon de courbure de la surface du support.

Un liquide aura donc tendance à s'insinuer dans les rayures (1) plutôt que sur les crêtes.

De même, les corps en poudre ou poreux s'imbibent plus facilement qu'une surface plane par suite de l'existence de canaux capillaires entre les grains (2), tandis qu'un grain isolé se mouillera moins vite.

Si l'angle de raccordement est inférieur à π le mouillage des grains ne peut avoir lieu, et ceux-ci surnagent le liquide [51].

De même si deux liquides non miscibles sont en contact sur une même surface solide, il se produira une adsorption sélective, mise à profit dans les procédés de flottation par exemple [52].

CONCLUSIONS.

Nous voyons que les notions de tensions ou d'énergie superficielle (théorie de la capillarité), permettent d'effectuer de façon satisfaisante une étude générale de l'étalement et de l'équilibre d'une masse suffisamment importante de liquide. Nous appellerons désormais « *étalement en masse* » le phénomène correspondant.

Mais cette étude est insuffisante (3) et ne permet pas de prévoir ce qui se passera lorsqu'on dépose un liquide connu sur un support connu, avant d'avoir fait l'expérience.

Il est donc nécessaire d'examiner le problème à l'aide de nos connaissances actuelles sur la constitution de la matière, afin de compléter l'étude macroscopique de l'étalement par celle de son aspect à l'échelle moléculaire.

(1) La vitesse de remplissage des rayures peut se comparer à la vitesse d'ascension dans les tubes capillaires [53].

(2) La viscosité a une influence prépondérante et la loi de Jurin ne s'applique plus. [54 - 150 - 152].

(3) Elle conduit à des résultats satisfaisants dans certains problèmes d'équilibre, mais conduit à des contradictions [39] notamment dans les problèmes de dynamique et de couches minces. Elle doit aussi obligatoirement faire intervenir l'influence des molécules entre elles.

EQUILIBRE D'UNE GOUTTE

1) — EQUILIBRE D'UNE GOUTTE SUR UNE SURFACE SOLIDE PLANE ET HORIZONTALE [comparer 41].

Les forces ou pressions qui agissent sur une telle goutte sont les suivantes :

Sur le pourtour du cercle de contact :

— la tension superficielle du liquide γ_A faisant l'angle de raccordement α avec le plan de contact ;

— la tension interfaciale solide γ_{AB} située dans ce plan et dirigée vers le centre du cercle de contact.

— la pression d'étalement T dirigée en sens inverse.

Sur toute la surface et normalement à celle-ci l'excès de pression intérieure

$$p = p_H + \frac{2 \gamma_A}{R}$$

(page 12).

Puqu'il y a équilibre, on a pour chaque élément de surface de la lisière occupant une longueur ϵ sur son pourtour :

$$(T + p) ds = \epsilon (\gamma_{AB} - \gamma_A \cos \alpha) \quad 1)$$

D'autre part, considérons dans une telle goutte une tranche mince d'épaisseur ϵ comprise entre le plan de la figure ABC, un plan parallèle A'B'C' perpendiculaire en A' à la lisière et le plan BB' CC' passant par le sommet de la goutte et perpendiculaire à ces deux plans (Figure 4).

Supposons cette tranche solidifiée et enlevons le reste de la goutte. Pour que l'équilibre persiste il faut appliquer à cette tranche un certain nombre de forces remplaçant l'influence du

reste de la goutte enlevée. Ecrivons que la somme des projections de ces forces sur le plan A A' B' B est nulle.

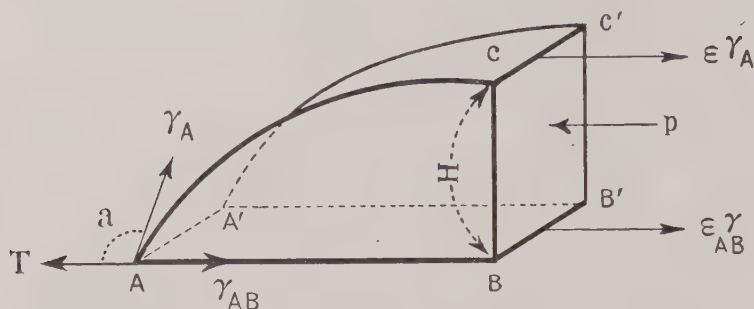


FIG. 4

Les forces à appliquer sont :

— Sur les faces A B C et A' B' C', deux forces égales et opposées, leurs projections s'annuleront donc :

— Sur la face B C C' B' des forces compensant en chaque point la pression hydrostatique des couches supérieures :

au niveau h (compté à partir du sommet de la goutte) cette pression est $\omega h + \frac{2\gamma_A}{R}$. Elle est normale à la face considérée.

La résultante pour toute la face sera donc

$$\int_0^H \omega h \epsilon dh + \int_0^H \frac{2\gamma_A}{R} \epsilon dh = \epsilon \left(\frac{\omega H^2}{2} + \frac{2\gamma_A H}{R} \right)$$

— Sur l'arête CC' la tension superficielle horizontale de valeur $\epsilon\gamma_A$;

— Sur l'arête BB' la tension interfaciale $\epsilon\gamma_{AB}$ ainsi que la pression d'étalement augmentée de la pression intérieure $(T + p) ds$, toutes trois horizontales.

On a donc :

$$\epsilon\gamma_A + \epsilon\gamma_{AB} - (T + p) ds = \epsilon \left(\frac{\omega H^2}{2} + \frac{2\gamma_A H}{R} \right) \quad (2)$$

ou, en tenant compte de l'équation 1)

$$\gamma_A (1 + \cos a) = \frac{\omega H^2}{2} + \frac{2\gamma_A H}{R} \quad (3)$$

Pour une large goutte (R infini) il vient :

$$H = \sqrt{\frac{2\gamma_A (1 + \cos a)}{\omega}}$$

C'est une constante, indépendante de la masse de la goutte que l'on pourrait considérer, comme l'angle de raccordement a , comme une caractéristique du système liquide-solide considéré.

Si a tend vers π (tendance au mouillage parfait), on voit que H tend vers 0, c'est-à-dire que le liquide s'étalera en totalité. Si a tend vers 0, H tend vers $2 \sqrt{\frac{\gamma_A}{\omega}}$ qui est la hauteur maximum que ne pourrait dépasser une large goutte de liquide sur une surface qu'elle ne mouillerait pas.

Pour une goutte quelconque il vient :

$$H = 2 \sqrt{\frac{\gamma_A^2}{\omega^2 R^2} + \frac{\gamma_A (1 + \cos a)}{2\omega} - \frac{2 \gamma_A}{\omega R}}$$

R dépendant de la masse de la goutte, H sera en fonction de cette masse.

$$\text{On peut également tirer : } R = \frac{4 \gamma_A H}{2 \gamma_A (1 + \cos a) - \omega H^2}$$

Pour les très petites gouttes, H est petit et on peut négliger ωH^2 on a alors :

$$R \approx \frac{2 H}{(1 + \cos a)}$$

Même lorsqu'il n'y a pas mouillage ($\cos a = 1$) la goutte n'est jamais sphérique ($R \neq H$).

Pour la valeur ci-dessus de H , nous avons pris la racine positive. La racine négative

$$H' = -2 \sqrt{\frac{\gamma_A^2}{\omega^2 R^2} + \frac{\gamma_A}{2\omega} (1 + \cos a) - \frac{2 \gamma_A}{\omega R}}$$

correspond à la hauteur d'une bulle d'air *en plafond* (c'est-à-dire en contact avec une surface solide située au-dessus du liquide qui la baigne).

2) — EQUILIBRE D'UNE GOUTTE EN PLAFOND.

Le même calcul conduit alors à la valeur :

$$H = 2 \left(\frac{\gamma_A}{\omega R} - \sqrt{\frac{\gamma_A^2}{\omega^2 R^2} - \frac{\gamma_A}{2\omega} (1 + \cos a)} \right)$$

avec la condition : $R \cos \frac{a}{2} < \sqrt{\frac{\gamma_A}{\omega}}$

c'est-à-dire que seule de petites gouttes peuvent subsister, celles-ci se rapprochent davantage de la forme sphérique que dans le premier cas.

3) — EQUILIBRE D'UNE GOUTTE EN SUSPENSION DANS UN AUTRE LIQUIDE EN CONTACT AVEC UNE SURFACE SOLIDE.

De même pour des gouttes en plafond d'un liquide dense densité relative et des tensions interfaciales.

On arrive aux conclusions suivantes :

On peut faire adhérer sur le fond d'un récipient contenant un liquide, des gouttes d'un liquide plus léger, si elles sont suffisamment petites (et si l'adhérence est suffisante) ou même une couche continue mince.

De même pour des gouttes en plafond d'un liquide dense dans un autre liquide plus léger.

Ces résultats ont des applications dans l'emploi des émulsions.

4) — EQUILIBRE D'UNE GOUTTE REPOSANT SUR UN LIQUIDE.

Un calcul analogue donne pour la hauteur H d'une large goutte de liquide de poids spécifique ω_A , reposant sur un liquide de poids spécifique ω_B (hauteur au-dessus du plan du cercle de

contact) une valeur analogue $H = \sqrt{\frac{2\gamma_A}{\omega_A}} (1 + \cos a)$ (Fig. 5)

et pour la hauteur H' située au-dessous du plan du cercle de

$$\text{contact} \quad H' = \sqrt{\frac{2 \gamma_{AB}}{\omega_A - \omega_B} (1 + \cos \beta)}$$

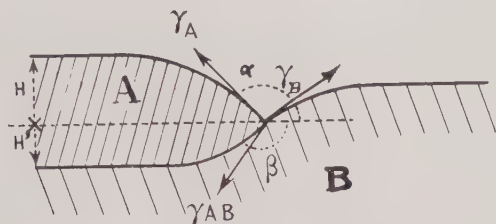


FIG. 5

On en conclut que de petites gouttes peuvent surnager à la surface d'un liquide plus léger (cas des buées de souffle à la surface d'un liquide [167]). Elles sont presque sphériques.

FORME DES GOUTTES EN EQUILIBRE

Prenons pour axes de coordonnées : O X l'axe de symétrie de la goutte, et O Y horizontal et tangent au sommet de la goutte. Coupons la goutte au niveau x par un plan horizontal, on obtient une calotte sphérique limitée par un cercle de rayon y. Supposons-la solidifiée et enlevons le reste de la goutte. Pour que l'équilibre persiste, il faut appliquer à cette calotte un certain nombre de forces remplaçant l'influence du reste de la goutte enlevée.

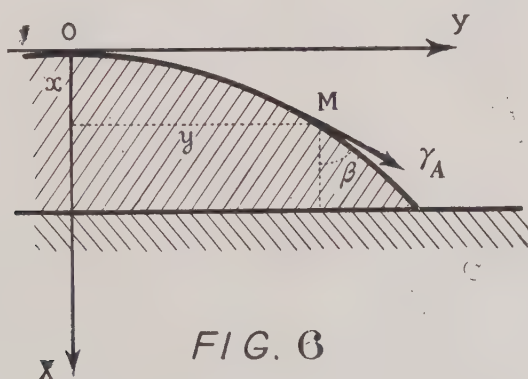


FIG. 3

Les forces à appliquer sont :

— Sur la face inférieure, une pression uniforme égale à la pression intérieure, c'est-à-dire :

$$p = \omega x + \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{voir page 12})$$

— Sur le pourtour du cercle de base une tension égale à la tension superficielle et faisant l'angle β avec la verticale.

Ecrivons que la somme des projections de ces forces sur l'axe O X est nulle :

$$2 \pi y \gamma \cos \beta + \pi y^2 \left(\omega x + \frac{2 \gamma}{R} \right) = 0$$

$$\text{d'où :} \quad \cos \beta = - y^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{\omega x}{2 \gamma} \right)$$

$$\text{posons} \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{R} + \frac{\omega x}{2 \gamma} \quad \text{c. a. d.} \quad A = \frac{2 R \gamma}{2 \gamma + \omega x}$$

$$\text{il vient} \quad \cos \beta = - \frac{y}{A}$$

or, on sait que :

$$\frac{d y}{d x} = \operatorname{tg} \beta = \frac{\sqrt{1 - \cos^2 \beta}}{\cos \beta}$$

$$\text{donc} \quad \frac{d y}{d x} = - \frac{\sqrt{A^2 - y^2}}{y} \quad \text{ou} \quad d x = - \frac{y d y}{A^2 - y^2}$$

$$\text{d'où} \quad - \int \frac{y}{\sqrt{A^2 - y^2}} d y = x + \text{Cte}$$

Cette intégration est impossible en général puisque A est une fonction de x.

CAS PARTICULIERS.

1° $\omega = 0$, c'est le cas d'un liquide A en suspension dans un autre liquide B de même densité.

On a alors ; $A = R$ et par suite $y^2 + x^2 = + 2 R$. C'est l'équation d'un cercle.

La goutte est sphérique ; (le signe + correspond à une goutte de A dans B, le signe — à une goutte de B dans A).

Si M est la masse de la goutte, on a aussi

$$R = \left(\frac{3 M}{4 \pi \omega} \right)^{1/3}$$

et l'excès de pression à l'intérieur sera :

$$\Delta p = 2 \gamma \left(\frac{4 \pi \omega}{3 M} \right)^{1/3}$$

2° R tend vers 0 (gouttes de plus en plus petites).

A tend également vers 0 et alors (x + Cte) tend vers

$$- \int \frac{1}{iy} dy.$$

d'où on tire $y = \cos \Phi - i \sin \Phi$

où Φ est un angle tel que $\Phi = x + \text{Cte} - 2 K \pi$; la constante devenant elle-même infinie.

A son sommet la courbe méridienne peut alors être assimilée à une sinusoïde autour d'un de ses maximum.

3° Grandes gouttes :

$$R \text{ est infini et on peut prendre } A = \frac{2 \gamma}{\omega x}$$

Près du sommet, x et y seront petits tandis que A (et par suite y²) sera négligeable devant A² ; on peut par suite prendre :

$$dx = -y \frac{dy}{A} = - \frac{y \omega x dy}{2 \gamma}$$

d'où

$$y^2 = - \frac{4 \gamma}{\omega} \text{Lg } x + \text{Cte}$$

Cette équation donne la forme approximative de la méridienne près du sommet. Elle est très plate.

Remarquons que la constante d'intégration doit faire intervenir la masse de la goutte ; elle doit être très grande.

Dans le cas général l'intégration est impossible en l'état actuel de nos connaissances mathématiques (1).

En chaque point de la surface la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur est :

$$p = \gamma \left(\frac{1}{R^1} + \frac{1}{R^2} \right) \quad (\text{voir page 10})$$

(1) On peut établir des tables (à l'aide de développements en série) permettant de construire graphiquement la courbe méridienne (Auerbach [1] pages 31 et 35).

et aussi
$$p = \omega x + \frac{2 \gamma}{R} \quad (\text{voir plus haut})$$

Pour une large goutte et près de sa bordure on peut négliger $\frac{1}{R^2}$ et $\frac{2 \gamma}{R}$ et par suite on a :

$$\omega x = \frac{\gamma}{R^1}$$

or on sait que $\frac{1}{R^1} = - \frac{d\beta}{ds}$ (s étant l'arc compté dans le sens

O vers M) et que $ds = \frac{dx}{\cos \beta}$

donc
$$\omega x = - \gamma \cos \beta \frac{d\beta}{dx}$$

qui s'intègre en donnant :

$$\frac{1}{2} \omega x^2 = - \gamma \sin \beta + \text{Cte}$$

or, pour $x = 0$, $\sin \beta = 1$ donc $\text{Cte} = \gamma$ et

$$\omega x^2 = 2 \gamma (1 - \sin \beta)$$

Si nous considérons l'angle de raccordement a, correspondant à la valeur $x = H$ hauteur maximum de la goutte on a alors : $\cos a = \sin \beta$

d'où :
$$H = \sqrt{\frac{2 \gamma (1 + \cos a)}{\omega}}$$

On retrouve ainsi la formule déjà établie d'une autre façon dans la note 1.

On peut encore pousser un peu plus loin le calcul :

De l'équation $\omega x^2 = 2 \gamma (1 - \sin \beta)$ et sachant que

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{dy}{dx} \text{ on peut tirer } \left| \frac{dy}{dx} \right|^2 = \frac{\left(\gamma - \frac{\omega x^2}{2} \right)^2}{\gamma^2 - \left(\gamma - \frac{\omega x^2}{2} \right)^2}$$

posons : $u = x^2$, on a : $du = 2 x dx$, et : $dx = \frac{du}{2 x}$

et par suite $\left| \frac{dy}{dx} \right|^2 = 4 u \left| \frac{dy}{du} \right|^2$

$$\frac{dy}{du} = \pm \frac{\gamma - \frac{\omega u}{2}}{2 \sqrt{u \left[\gamma^2 - \left(\gamma - \frac{\omega u}{2} \right)^2 \right]}}$$

$$\text{et } y = \pm \int \frac{\left(\gamma - \frac{\omega u}{2} \right) du}{2 \sqrt{u \left[\gamma^2 - \left(\gamma - \frac{\omega u}{2} \right)^2 \right]}} + c^{\text{te}}$$

$$\text{ou } y = \pm \int \frac{\left(\gamma - \frac{\omega x^2}{2} \right) dx}{\sqrt{\gamma^2 - \left(\gamma - \frac{\omega x^2}{2} \right)^2}} + c^{\text{te}}$$

Il faut que $0 < x^2 < \frac{4\gamma}{\omega}$ (1) et en simplifiant il vient

$$y = \pm \int \frac{\left(1 - \frac{\omega x^2}{2\gamma}\right) dx}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{\omega x^2}{2\gamma}\right)^2}} + c^{te}$$

On démontre que lorsque x tend vers une de ses limites, l'intégrale tend également vers une limite finie qui est égale à $-c^{te}$ (puisque $x = 0, y = 0$). Cette constante doit faire intervenir la masse de la goutte. La limite supérieure $x = 2 \sqrt{\frac{\gamma}{\omega}}$ représente la hauteur maximum de la goutte et correspond à la valeur $H = \sqrt{\frac{2\gamma}{\omega} (1 + \cos a)}$ lorsque a est nul (voir plus haut et renvoi n° 1, page 23).

(1) Par hypothèse x ne peut être nul ou voisin de zéro, puisque nous considérons ici un point de la surface voisin de la bordure.

CHAPITRE II

Etude de l'Étalement d'après les données de la Physique Moléculaire

RAPPEL DE LA CONSTITUTION DES LIQUIDES [55].

On considère actuellement les liquides comme formés par un empilage de molécules, analogue à celui des solides, du moins dans un petit volume, mais où toute régularité disparaît à grande distance. C'est ce qu'on exprime en disant qu'un liquide est un « *solide à trous* » [EYRING 56], c'est-à-dire qu'il est comparable à un cristal dont on aurait enlevé une faible fraction des molécules, et dont on réarrangerait le reste pour remplir au mieux les vides ainsi créés.

Les distances intermoléculaires, y sont du même ordre de grandeur que les diamètres moléculaires, soit par exemple : 2 à 3. 10^{-8} cm. environ.

AGITATION THERMIQUE.

Les molécules ne sont pas immobiles, mais au contraire animées de mouvement désordonnés, de vitesse variable à chaque instant en grandeur et en direction, par suite de leurs chocs réciproques [57]. Cette agitation qui suit les lois du hasard [58-59], porte le nom d'*agitation thermique*, et son énergie moyenne peut servir à définir la température (1).

Chaque molécule, par suite de la présence rapprochée de ses voisines ne peut effectuer que des translations courtes. Elle vibre donc autour d'une position moyenne, dans une sorte de *cage* formée par ses voisines [55, p. 168-60], cette position moyenne se déplaçant elle-même lentement à l'intérieur de la masse (2).

(1) Cette agitation de translation se complète par une agitation de rotation des molécules autour de leur centre de gravité.

(2) C'est ce qui constitue la « self-diffusion ».

L'agitation thermique tend à écarter les molécules et à leur faire occuper tout l'espace disponible.

Cette tendance, à la surface, est à l'origine du phénomène de vaporisation. A la lisière des gouttes reposant sur un support, elle doit favoriser l'étalement.

FORCES DE COHESION.

L'action antagoniste qui s'oppose à l'effet de dispersion de l'agitation thermique est due à l'existence de forces d'attraction (forces de VAN DER WAALS) entre molécules identiques, dont l'effet résultant est la cohésion des liquides [61].

Entre deux molécules, ces forces varieraient comme l'inverse d'une puissance élevée (au moins 7 en général pour les corps isolants) de leur distance et se transforment en répulsion aux très petites distances. Elles sont analogues aux forces d'attraction qui existent entre les atomes et qui constituent l'origine des liaisons chimiques à l'intérieur des molécules (1) [62].

L'expérience ne donne pas la valeur des forces elles-mêmes, mais leur potentiel ϵ , c'est-à-dire, l'énergie nécessaire pour les vaincre (représentée par l'intégrale de leur fonction représentative), que l'on obtient à partir des mesures des chaleurs latentes de vaporisation, la mesure des distances intermoléculaires étant faite à l'aide d'expériences de diffraction de rayons X, comme pour les solides.

On admet en général que ce potentiel est assez bien représenté par une équation empirique de la forme [63] (2)

$$\epsilon = \frac{a}{r^n} - \frac{b}{r^m}$$

a et b sont des constantes caractéristiques des corps, r est la distance intermoléculaire,

n et m sont des coefficients variant de 10 à 20 pour n, et pour m de 2, pour certains métaux, à 6 pour la majorité des corps (3).

(1) Il y a du reste une gradation continue entre les forces intramoléculaires et inter-moléculaires. Certains métaux, comme le mercure, possèdent des molécules pouvant être considérées, soit comme des mélanges, soit comme des combinaisons d'atomes [64].

(2) On a aussi proposé la forme
$$\epsilon = -\frac{c}{r^6} + \frac{p}{r} e^{\beta r}$$

(c, p et β étant des coefficients caractéristiques [65].

(3) Le premier terme correspond à une répulsion qui n'intervient qu'aux très courtes distances, le second à une attraction, (pour m = 1 et n = a = 0 on retrouve la loi de Coulomb).

On a trouvé que l'énergie de cohésion entre deux molécules identiques peut s'exprimer avec une bonne approximation en faisant la somme des « *incréments de cohésion* » relatifs à chaque atome ou groupe d'atomes constituant la molécule [66].

Les forces de cohésion ne sont pas les mêmes dans toutes les directions tout le long des molécules, ce qui fait intervenir la notion de polarité des molécules [23] et de valence dirigée [67].

FORCES D'ADHESION.

Il faut admettre qu'entre deux molécules différentes, il existe également des forces d'attraction qui sont l'origine de l'adhésion [68] (1).

On peut penser que ces forces, étant de même nature que les forces de cohésion, doivent suivre des lois identiques et se représenter par des équations analogues.

De même, l'énergie d'adhésion doit pouvoir s'obtenir en faisant la somme des « *incréments d'adhésion* » des divers groupes d'atomes (2).

Lorsque ces forces d'adhésion sont suffisamment grandes, les nuages électroniques qui entourent les molécules s'interpénètrent et deviennent communs à deux groupes d'atomes. De cette union naît un composé nouveau, le reste des molécules se réarrangeant également, il y a combinaison chimique [69] (3).

Dans les métaux et alliages, il existe des électrons libres (4) qui circulent dans la totalité de la masse, ce qui explique leur grande conductibilité thermique et électrique [70].

L'énergie d'adhésion peut être représentée par l'énergie recueillie lorsque les deux sortes de molécules sont mises en contact (chaleur d'absorption), ce qui est particulièrement sensible lorsque l'un des corps possède une grande surface sous un faible volume (chaleur d'humectation des corps poreux) [72].

(1) Les groupes d'atomes de chaque molécule ayant des affinités différentes pour les groupes de l'autre, on comprend facilement l'orientation des molécules, l'ensemble tendant vers la configuration d'énergie minimum.

(2) Ces *incréments* varient pour un même groupe d'atome avec le groupe d'atomes qui lui fait vis-à-vis.

(3) Comme pour les forces de cohésion, il y a une gradation continue entre les forces chimiques et les forces d'adhésion [89]. C'est ainsi que certains amalgames peuvent être considérés soit comme des mélanges, soit comme des combinaisons (avec un excès de métal libre) (voir note (1) page 36).

(4) Il y en a environ 10^{22} par cm^3 [71].

Ces forces d'adhésion permettent d'expliquer les phénomènes d'adhérence [40], notamment l'adhérence des gouttes en plafond. Il faut de plus en tenir compte pour concevoir l'équilibre des molécules situées sur la bordure des gouttes, au sommet des angles de raccordement (page 18).

Nous avons déjà dit, que le mécanisme de l'étalement, du moins au début, était le même sur un solide que sur un liquide. Mais alors que sur un liquide les liquides polaires donnent des doubles couches électriques dont la pression électrostatique provoque un violent écartement des molécules, sur les solides par suite de l'immobilité du support, la double couche formée dès le premier contact ne peut s'étaler. Il peut néanmoins exister dans les couches supérieures un excès de pression agissant sur les molécules non encore ancrées sur le support, et on peut concevoir que celles-ci, poussées par cette pression d'expansion et par leur agitation thermique, débordent les molécules déjà fixées pour être happées à leur tour.

Par contre une couche monomoléculaire d'un liquide polaire ne pourra pas s'étaler, puisqu'elle est fixée à un support immobile.

Ceci confirme que les liquides polaires qui s'étalent sur l'eau, ne s'étalent pas sur un métal, par exemple [39].

Au contraire, un liquide non polaire devrait s'étaler de la même façon sur un liquide que sur un solide ayant la même affinité pour lui.

Bien entendu ce mécanisme de l'étalement sur un solide est un cas limite. D'une façon générale les molécules du liquide adsorbé doivent pouvoir plus ou moins se déplacer à la surface du solide [43] et cela d'autant plus facilement qu'elles ont moins d'affinité pour cette dernière et que l'agitation thermique est plus intense.

Cette affinité joue le rôle d'une force de frottement qui freine énergiquement l'étalement jusqu'à l'arrêter pratiquement lorsqu'elle est très forte (acide oléique sur métal par exemple) mais qui, lorsqu'elle est faible (liquide non polaire), le ralentit seulement.

EQUILIBRE DES MOLECULES SUPERFICIELLES.

A l'intérieur de la masse d'un liquide, les forces de cohésion, par suite de la répartition moyenne symétrique des molécules, s'annulent mutuellement par compensation. Ces molé-

les ne sont donc soumises qu'à l'action de l'agitation thermique (1) (mouvement brownien des molécules engagées, voir p. 35).

A la surface, ces forces n'existent que vers la masse. Chaque molécule superficielle est donc soumise à une série de forces d'attraction de la part de chacune de ses voisines. Ces forces admettent une résultante F normale à la surface, dirigée vers l'intérieur (2) et dont l'existence rejoint précisément la notion de tension superficielle (page 10) introduite par LAPLACE en 1806 [6].

Aux interfaces cette résultante est la différence entre les forces de cohésion du liquide et du support, et les forces d'adhésion entre les deux phases.

Les molécules superficielles sont donc soumises à la fois à l'agitation thermique et à cette résultante. Cette résultante a une valeur déterminée, constante en moyenne, tandis que la force résultant des chocs dus à l'agitation thermique peut atteindre n'importe quelle valeur dans n'importe quelle direction. A chaque instant il existe toujours un certain nombre de molécules ayant une énergie thermique au moins suffisante pour vaincre la résultante d'attraction. Elles s'échappent donc de la surface (lorsque leur direction est voisine de la normale à celle-ci). C'est ce qui constitue la vaporisation.

Le même phénomène se produit en sens inverse, c'est la condensation.

Pour un interface, ce phénomène est celui de solubilité ou de miscibilité.

Lorsqu'il y a équilibre entre un liquide et sa vapeur, un même nombre de molécules s'évaporent et se condensent dans le même temps (3).

La dissymétrie dans la répartition des molécules à la surface libre et aux interfaces, crée une zone où les propriétés (en particulier la densité) du liquide sont différentes de celles de la masse. Cette zone correspond à la couche de passage (cou-

(1) Les forces de cohésion n'interviennent alors que comme des forces de frottement et sont en relation avec la viscosité du liquide (frottement interne) [73].

(2) C'est en somme la pression interne de la théorie cinétique des gaz appliquée aux liquides.

(3) En 1 seconde, 1 cm² de surface d'eau à 20° laisse échapper 7, 10²¹ molécules et en absorbe autant. Comme il y a 10¹⁵ molécules sur 1 cm², chaque molécule peut sauter jusqu'à 7 millions de fois du liquide dans la vapeur et autant de fois en sens inverse. [74].

che capillaire) de la théorie de la capillarité. Mais alors que cette dernière la compare à une membrane élastique de tension uniforme, il faut plutôt la considérer comme une région de l'espace où les propriétés varient régulièrement et de façon continue à partir de l'intérieur.

La notion classique de tension superficielle est une simplification, qui revient à remplacer cette couche à variation progressive par une membrane fixe, donc à supposer une discontinuité qui n'existe pas réellement [5]. Elle ne peut donc s'appliquer qu'à des masses suffisamment importantes devant lesquelles l'épaisseur de cette couche est négligeable, tandis que la notion d'attraction peut s'appliquer même à des molécules isolées.

Les forces d'attraction existent également du côté extérieur de la surface. Si une molécule s'en approche, elle sera happée (condensation ou adsorption). Il existe donc de part et d'autre de la surface (ou de l'interface) un véritable *champ de forces superficiel* que nous allons essayer d'étudier plus en détail.

CHAPITRE III

Essai d'une Théorie simplifiée du Champ de Forces Superficiel

DEFINITIONS.

SURFACE. — Par suite du mouvement d'agitation thermique des molécules, la surface libre d'un liquide n'est pas définie à l'échelle moléculaire [76]. Mais on conçoit toutefois qu'il existe une surface virtuelle, coïncidant en moyenne avec la zone de variation brusque de la densité moléculaire, et que, pour la simplification des calculs ultérieurs, nous supposerons tangente à la couche formée par la position moyenne des molécules qui s'évaporent ou se condensent. C'est cette surface idéale (supposée continue) que nous appellerons surface libre du liquide. Par raison de symétrie, ce sera un plan pour une masse indéfinie en équilibre, soumise uniquement à l'action de la pesanteur.

Cette même définition s'étendra aux interfaces.

De même, la surface d'un solide sera la surface continue virtuelle tangente extérieurement aux molécules les plus extérieures supposées fixes.

CHAMP DE FORCES SUPERFICIEL. — Comme nous l'avons indiqué plus haut, chaque molécule près de la surface est soumise à la force, F , résultante de la cohésion, normale à la surface libre et dirigée vers l'intérieur.

Déplaçons une molécule superficielle, le long d'une normale à la surface libre, vers l'intérieur du liquide, la force de cohésion varie continuellement et peut-être représentée par une fonction de sa distance z à la surface. Soit $H = H(z)$ cette fonction. Elle décroît très rapidement lorsqu'on s'éloigne de la surface et pour un point situé à une distance très grande. $H = 0$.

La distance z_0 à partir de laquelle H est pratiquement nulle, est du même ordre de grandeur que le rayon d'activité

moléculaire et définit l'épaisseur pratique de la couche de passage que l'on appelle aussi couche capillaire (page 9).

En partant de la surface, si nous déplaçons cette molécule superficielle vers l'extérieur, on est amené à admettre que H diminue et tend rapidement vers 0.

Si la répartition des molécules près de la surface était la même qu'à l'intérieur de la masse, la variation de H serait symétrique de chaque côté de la surface.

A une température donnée et à chaque valeur de z , correspond une valeur définie de H , et par suite, on peut associer à chaque point de l'espace occupé par le liquide, repéré par ses coordonnées x, y, z , un vecteur représentant H en grandeur et en direction de composantes X, Y, Z .

L'ensemble des vecteurs X, Y, Z ainsi définis constitue un champ physique [comparer 77] que l'on appelle « *champ de forces superficiel* ».

Par simplification, nous prendrons comme plan de référence $x o y$, le plan tangent à la surface libre et pour axe $o z$, le rayon de courbure passant par le point considéré (1). Le sens positif est pris vers l'extérieur du liquide.

On a alors :

$$x = 0 \quad y = 0 \quad X = 0 \quad Y = 0 \quad \text{et} \quad Z = H(z)$$

H est compté positivement si la force tend à attirer la molécule vers l'intérieur de la masse du liquide.

La couche de passage correspond à la portion du liquide occupée par le champ et où la densité moléculaire passe rapidement de sa valeur dans le liquide à celle de la vapeur. Son épaisseur pratique à la température ordinaire est, pour la plupart des liquides, de 2 à 3 fois de diamètre d'une molécule, si

on adopte une fonction de la forme $f = \frac{a}{z^7}$ pour les forces

intermoléculaires [63 - 78] (page 36) ; elle croît avec la température et intéresse la totalité du liquide à la température critique [75] où toute différence disparaît entre le liquide, la vapeur et la couche de passage.

(1) Par point, il faut entendre la molécule dont le centre est confondu avec ce point.

Pour tous les points situés à la même distance z de la surface, l'intensité du champ a la même valeur H . Les surfaces d'égale intensité sont parallèles à la surface libre : le champ est uniforme.

INTENSITE DU CHAMP DE FORCES SUPERFICIEL D'UNE SURFACE PLANE.

Si l'on connaissait exactement la variation des forces intermoléculaires en fonction de la distance ainsi que la répartition des molécules au voisinage de la surface, on pourrait obtenir la fonction H .

Nous avons déjà dit que la fonction des forces intermoléculaires était inconnue mais que l'on pouvait adopter, dans la plupart des cas, une fonction empirique de la forme :

$$\epsilon = \frac{a}{z^n} - \frac{b}{z^m}$$

pour leur fonction potentielle (page 36).

Dans l'état actuel de la question, on peut donc faire des calculs qui, tout en restant approximatifs, doivent néanmoins serrer de près la réalité.

Nous avons, pour cela, utilisé deux méthodes qui conduisent à une même forme de courbe représentative :

La première, entièrement graphique, consiste à partir de la courbe représentative du potentiel ϵ (par exemple celui du mercure [Hildebrand 63 - Brillouin 65]). En dérivant graphiquement on obtient la courbe représentative de la force intermoléculaire f (Figure 7).

Pour simplifier le calcul on peut supposer les molécules sphériques comme étant en moyenne réparties comme dans un cristal de symétrie cubique, et la surface libre comme étant plane.

Il est facile de déterminer graphiquement pour une molécule de la surface une valeur très approchée de la résultante des forces d'attraction des molécules voisines (1) (Renvoi n° 3). On

(1) On peut se limiter au calcul de l'action des molécules situées à moins de 3 fois le diamètre moléculaire (voir page 42).

refait le calcul pour une molécule de la 2^{me}, puis de la 3^{me} couche, et même pour les distances intermédiaires.

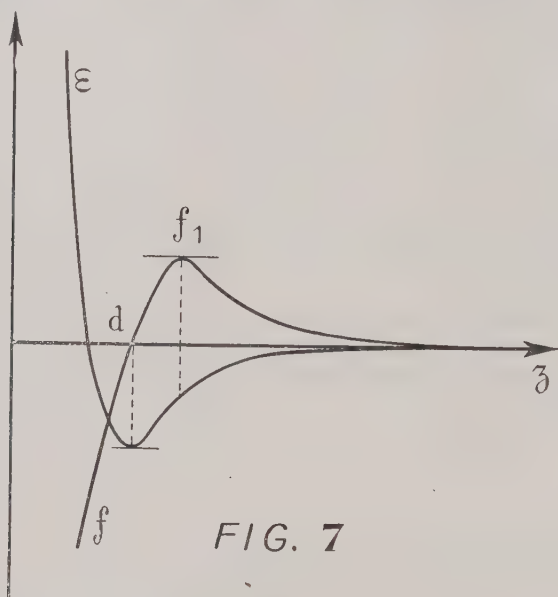


FIG. 7

En prenant pour unité de longueur le diamètre moléculaire et pour unité de force, la force maximum f_1 de la figure 7, on obtient une série de points que l'on réunit par une courbe continue (fig. 8). Celle-ci ressemble à une courbe « en cloche » comme l'avait prévu Bakker [81].

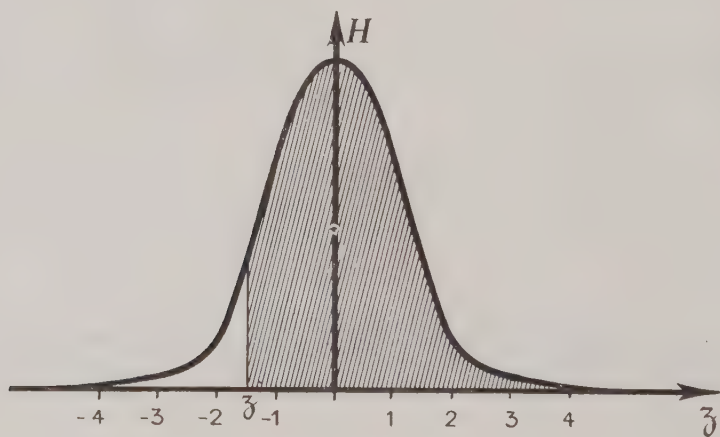


FIG. 8

Mais dans ce qui précède nous avons supposé les molécules sphériques immobiles, régulièrement réparties et rigides. Pour nous rapprocher davantage de la réalité considérons le cas où la répartition au voisinage de la surface est telle que la densité décroisse régulièrement à partir de l'intérieur, et refaisons le calcul graphique donnant la valeur de H pour des couches superficielles dilatées par rapport aux couches internes (Renvoi n° 4). Le calcul étant fait pour une molécule venant de l'intérieur et pour une molécule venant de l'extérieur, on trouve une courbe dissymétrique plus aplatie et décalée vers l'intérieur du liquide par rapport à la courbe en cloche trouvée plus haut (figures 8 et 9).

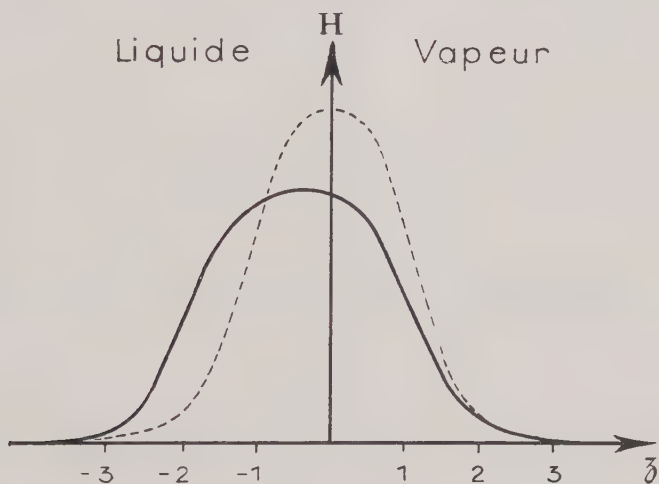


FIG. 9

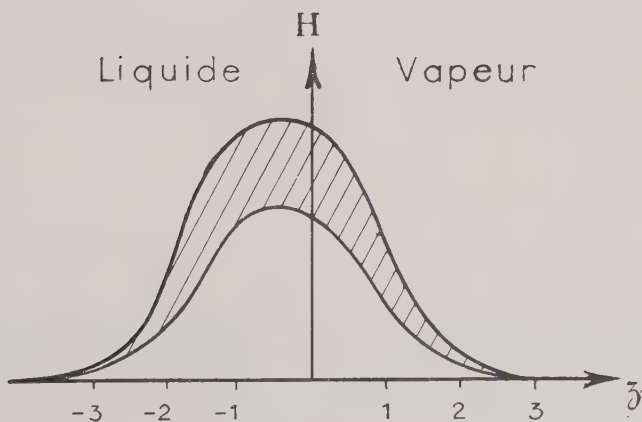


FIG. 10

Supposons maintenant les molécules, non plus immobiles, mais soumises à l'agitation thermique. Nous avons indiqué que l'on admet que chaque molécule vibre dans une sorte de cage formée par les molécules voisines (page 35). A l'intérieur du liquide on peut figurer cette cage par une sphère et, par suite, la position moyenne de la molécule par un point représentant le centre de cette sphère. Mais, au fur et à mesure qu'on se rapproche de la surface, la cage se déforme pour s'évaser sur la dernière couche superficielle.

La position moyenne de la molécule ne doit donc plus alors se représenter par un point, mais bien par un segment de droite de plus en plus long, au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface et même par une cage ovoïdale pour la dernière couche superficielle.

Pour tenir compte de cette mobilité de la position moyenne, on peut dire que le point représentatif de H se déplace non pas sur une courbe mais dans une zone, plus large au voisinage immédiat de la surface qu'à une certaine distance (figure 10).

Nous pouvons nous rapprocher encore davantage de la réalité en abandonnant, pour les molécules, l'image d'une sphère matérielle impénétrable. En effet, sous l'influence des chocs dus à leur agitation, la distance des centres de deux molécules venant en contact peut devenir inférieure à deux fois leur rayon (1) ; il y a alors une répulsion violente, qui peut être prépondérante et compenser les forces d'attraction des autres molécules situées à des distances beaucoup plus grandes [80].

La courbe représentant H s'incurvera donc et peut même devenir négative. Cet abaissement de l'intensité du champ doit être surtout sensible près de la surface et on peut, par suite, adopter pour la zone représentative de H la forme indiquée sur la figure 11. La courbe en trait fort étant la plus probable à chaque instant, peut donc être considérée comme la courbe moyenne (2).

(1) Nous appelons diamètre d'une molécule, la distance correspondant à l'annulation de la force f (point d de la figure 7) ; [comparer BRILLOUIN 65] c'est, à peu près, ce que l'on mesure expérimentalement dans les solides et même dans les liquides (par Rayons X par exemple).

(2) L'agitation thermique à la surface a pour résultat un élargissement des courbes de part et d'autre du zéro correspondant par définition à la surface virtuelle (page 41).

La deuxième méthode de calcul du champ plus rigoureuse, consiste à utiliser les équations relatives à l'état liquide établies par R. MERIGOUX [79]. Elles conduisent à une même forme de courbe, mais donnent, en outre, des relations entre la valeur du champ et l'énergie superficielle, ainsi qu'avec la chaleur de vaporisation. Ces relations montrent que le champ sera d'autant plus élevé et plus aigu que la molécule est moins encombrante.

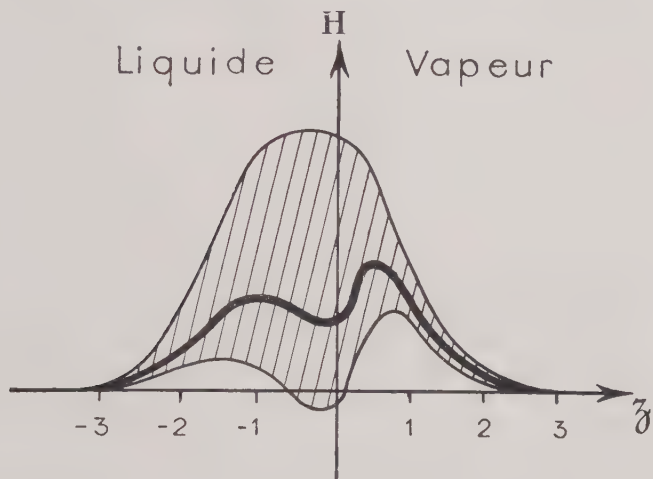


FIG. 11

POTENTIEL DU CHAMP DE FORCES SUPERFICIEL.

Prenons une molécule située à la distance z de la surface et cherchons à l'éloigner vers l'extérieur. Il faudra dépenser un travail définissant le potentiel du champ et dont la valeur sera :

$$W = - \int_z^{\infty} H \, dz,$$

donc mesurée, au signe près, par l'aire de la surface hachurée comprise entre la courbe H , l'axe des abscisses et l'ordonnée z (figure 8).

La courbe représentative de W ressemble à une courbe « en S » (figure 12) si on part d'une répartition régulière et fixe des molécules. Elle a plus certainement la forme de la zone représen-

tée sur la figure 13 qui correspond à l'intensité la plus probable du champ (figure 11).

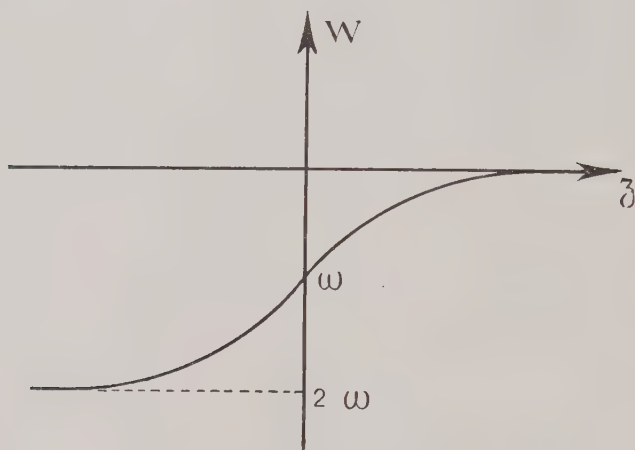


FIG. 12

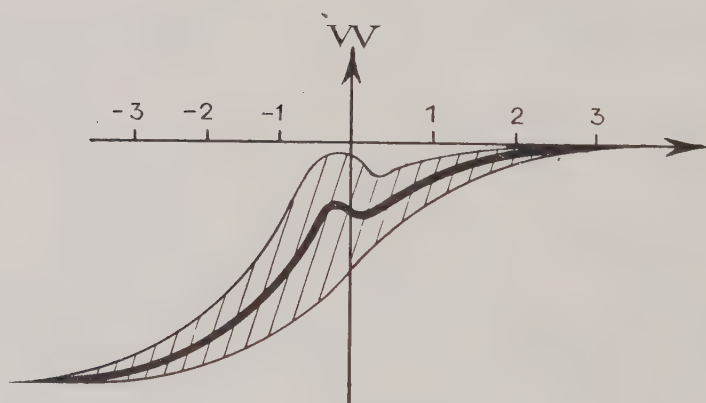


FIG. 13

On voit qu'à la surface il y a en général un ressaut dans la barrière de potentiel et cela d'autant plus que les molécules se repoussent davantage aux distances inférieures à leur diamètre (c'est-à-dire que les molécules sont plus pénétrables).

Ces résultats doivent s'appliquer avec une bonne approximation, aussi bien aux solides qu'aux liquides dont les molécules sont sphériques.

Pour les autres liquides, dont les molécules polaires sont en général allongées, ils doivent s'appliquer encore bien, si on remarque que l'on peut remplacer la molécule réelle par une molécule équivalente formée par un couple de deux sphères liées rigidement. Et on comprend que ces molécules polaires soient orientées normalement à la surface, la partie active restant en sommes « accrochée » sur le ressaut de la barrière de potentiel. La partie inactive peut au contraire franchir facilement la barrière et même, si la molécule est longue, se tenir en dehors du champ externe.

Le champ H s'exprimant en dynes, le potentiel W s'exprimera en ergs.

On voit que W représente l'énergie d'extraction d'une molécule. On sait que cette énergie peut se mesurer expérimentalement en partant de la chaleur de vaporisation [79-82], qui représente l'énergie nécessaire pour éloigner dans la vapeur une molécule prise à la surface.

Il ne faut pas la confondre avec l'énergie superficielle qui représente la moitié de l'énergie de cohésion (voir page 10). Cette dernière est en effet, l'énergie nécessaire pour vaincre les forces d'attraction entre deux masses de liquide, tandis que le potentiel du champ est l'énergie nécessaire pour vaincre les forces d'attraction entre une molécule et la masse du liquide.

Il est donc possible, en partant de la mesure des chaleurs de vaporisation et des tensions superficielles, de comparer entre elles, l'acuité des champs de plusieurs liquides dont on connaît les dimensions moléculaires.

ETUDE PHYSIQUE SIMPLIFIEE DU CHAMP DE FORCES SUPERFICIEL.

Les méthodes générales d'étude des champs physiques [67] permettent de tirer les conclusions suivantes :

On a entre les composantes X , Y et Z de H et le potentiel W les relations :

$$X = - \frac{dW}{dx} = 0$$

$$Y = - \frac{dW}{dy} = 0$$

$$Z = - \frac{dW}{dz} = H$$

Il s'agit bien d'un champ uniforme qui peut être défini uniquement par sa composante $Z = H$.

Les surfaces équipotentielles sont, comme les surfaces d'égale intensité, des surfaces parallèles à la surface du liquide.

Les lignes de forces sont normales à la surface du liquide.

Les fonctions de flux sont nulles. Il s'agit d'un champ statique sans transport d'une grandeur quelconque, en équilibre stable.

La différence de potentiel, c'est-à-dire d'énergie, entre deux points ne dépend pas du chemin parcouru pour passer de l'un à l'autre.

Si deux champs agissent simultanément au même point, les intensités se composent géométriquement, tandis que les potentiels s'ajoutent algébriquement.

La valeur du champ dépendant de la loi de répartition des molécules, doit diminuer lorsque la température augmente, par suite de la dilatation (1) due à l'augmentation de l'agitation thermique.

CHAMP SUPERFICIEL D'UNE SURFACE QUELCONQUE.

Par rapport à une surface plane, une surface convexe présente un manque de matière, F et, par suite H , seront plus faibles et cela d'autant plus que le rayon de courbure de la surface sera plus petit.

Pour une surface concave, il y a au contraire, excès de matière. Mais cet excès agissant en sens inverse à l'action du restant de la masse, le champ sera diminué dans les mêmes proportions que pour la surface convexe de même rayon de courbure (2) (pour une répartition régulière des molécules).

(1) La tension superficielle, ainsi que la chaleur de vaporisation diminuent lorsque la température augmente, et s'annulent à la température critique. La courbe H doit donc s'abaisser et la courbe W devenir de plus en plus plate, pour disparaître à la température critique.

(2) Cette influence du rayon de courbure n'est sensible que si celui-ci est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du champ. Elle ne doit pas être confondue avec l'influence du rayon de courbure sur la pression à l'intérieur de la goutte qu'exprime la formule de LAPLACE (page 10) bien que ce dernier l'ait établie en partant des considérations ci-dessus [85].

Il en sera de même pour une surface en forme de coin comme par exemple au sommet des angles de contact d'une goutte de liquide reposant sur un support.

En refaisant le calcul graphique indiqué plus haut, on trouve qu'au sommet d'un angle de 45° l'intensité maximum est 86 % de celle du champ plan et qu'à l'extrémité d'une couche monomoléculaire (angle nul) elle en est la moitié environ. (Ren voi n° 5, p. 61).

Ce que nous venons d'exposer pour le champ d'un liquide peut être étendu intégralement aux surfaces solides. Seule la valeur maximum du champ d'un solide doit être en général plus élevée que celle d'un liquide et la courbe représentative plus symétrique.

CHAMP DE FORCES INTERFACIAL.

Dans ce qui précède nous avons supposé le corps dans le vide, ce qui nous a conduit à ce que l'on peut appeler le « *champ propre du liquide* ». Envisageons maintenant le cas où il est en contact avec une phase gazeuse (sa propre vapeur par exemple), liquide ou même solide.

On appellera *champ interne*, le champ qui agit sur une molécule située à l'intérieur de la masse du liquide.

On appellera *champ externe*, celui qui agit sur une molécule qui s'évapore ou se condense, ou diffuse dans la phase extérieure.

Considérons maintenant une molécule isolée d'un autre corps B et rapprochons-là de la surface du corps étudié A.

A proximité de la surface de A agissent les forces d'adhésion qui ne pourront représenter de façon analogue (page 31) par un « *champ d'attraction ou d'adhésion* » de A pour B et qui représentera « *l'affinité* » de B pour A.

Suivant la valeur de ce champ d'attraction par rapport au champ propre de A, cette molécule B restera fixée par absorption à la surface ou bien pénétrera par dissolution dans la masse de A (1).

Si au lieu d'une molécule isolée de B nous considérons une masse du corps B recouvrant le corps A, à l'interface chaque molécule de B sera soumise à la fois au champ d'attraction de A

(1) Il pourra même y avoir combinaison chimique si l'affinité est suffisante. [Comparer MICHAUD - 25].

et au champ interne de B, de même les molécules de A seront soumises au champ interne de A et au champ d'attraction de B.

Pour chaque molécule de l'interface, le champ interne et le champ d'attraction ont une résultante qui sert à définir un champ interfacial et dont la valeur et le signe conditionnent l'équilibre. Comme pour une molécule isolée, il pourra y avoir soit adsorption à l'interface, soit miscibilité, soit association moléculaire, soit combinaison. Dans ce dernier cas l'énergie de réaction positive ou négative peut masquer l'énergie libérée par le seul fait de la mise en contact des deux phases⁽¹⁾ (chaleur d'adsorption [72]).

Il y a donc lieu de distinguer entre les deux champs interfaciaux en précisant les molécules que l'on étudie.

REMARQUES SUR LES CHAMPS DE FORCES.

Les notions ci-dessus sont schématiques. Elles supposent en effet que la surface libre est assimilable à un plan (page. 37), alors qu'en réalité elle ressemble plutôt à la surface mouvante de la mer.

Telles quelles, elles permettent néanmoins d'expliquer simplement et de relier entre eux de nombreux phénomènes ayant leur origine aux surfaces et interfaces : vaporisation, condensation, diffusion, solubilité, adsorption, orientation moléculaire, pression osmotique, catalyse, adhérence, frottement, etc.. (2), c'est-à-dire les phénomènes étudiés par la physico-chimie des surfaces [comparer 153].

Elles permettent de comprendre la continuité qui existe entre « l'affinité » et la *combinaison chimique*.

Nous allons les appliquer à l'étude de l'étalement des liquides.

(1) On a pu mettre en évidence qu'il y a toujours un dégagement de chaleur au moment du contact [86] d'un soluté et de son solvant.

(2) Comparer [84, 87, 88, 89, 94, 150, 151].

CALCUL GRAPHIQUE DE L'INTENSITÉ DU CHAMP DE FORCES SUPERFICIEL D'UNE SURFACE PLANE

Nous sommes parti de la courbe donnant la force intermoléculaire du mercure [LENNARD JONES 56] [HILDEBRAND, WAKEMAN et BOYD 63].

La répartition des molécules a été supposée régulière et de symétrie cubique. La distance entre deux molécules d'une même couche égale à celle entre deux couches a été prise pour unité.

Chaque couche est notée : O pour la première couche superficielle puis A, B, C, D, etc... Dans chaque couche la molécule centrale est numérotée : O.

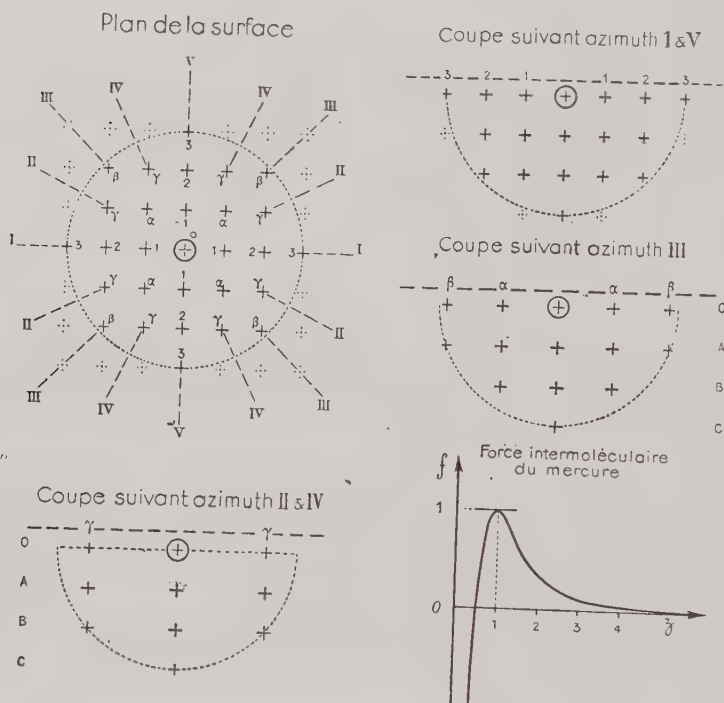
Suivant l'azimuth les molécules sont ensuite numérotées 1, 2 et 3, etc..., ou notées α , β , γ ... (Voir planche 1).

En se reportant à la courbe de la force intermoléculaire, on mesure la valeur de la force d'attraction de chaque molécule de chacune des couches situées dans la sphère de rayon égal à 3 (correspondant à la distance à partir de laquelle la force est pratiquement nulle), et on détermine la composante normale correspondante.

Les tableaux suivants donnent le détail des calculs pour une molécule de chacune des couches O, A, B et C (champ interne). Le champ externe étant symétrique, sera identique au champ ainsi mesuré.

PLANCHE I

Surface plane avec répartition régulière des molécules



Couche	Indice de la molécule	Nombre	Distance intermo- léculaire	Force	Total	Cosinus de l'angle de pro- jection	Résul- tante
1	2	3	4	5	6	7	8

1) Pour une molécule de la couche O (distance à la surface = 0,5) :

A	0	1	1	1,85	1,85	1	1,85
	1	4	1,41	1,78	7,12	0,707	5,03
	2	4	2,23	0,55	2,20	0,480	1,06
B	0	1	2	0,85	0,85	1	0,85
	1	4	2,23	0,55	2,20	0,960	2,11
	2	4	2,82	0,10	0,40	0,707	0,28
C	0	1	3	0,01	0,01	1	0,01
A	γ	8	2,45	0,35	2,80	0,408	1,14
A	α	4	1,75	1,30	5,20	0,572	2,98
	β	4	2,95	0,05	0,20	0,339	0,06
B	α	4	2,45	0,35	1,40	0,816	1,16
Total....							16,52

2) Pour une molécule de la couche A (distance à la surface = 1,5) l'action de la couche B est annulée par celle de la couche O :

C	0	1	2	0,85	0,85	1	0,85
	1	4	2,23	0,55	2,20	0,960	2,11
	2	4	2,82	0,10	0,40	0,707	0,28
D	0	1	3	0,01	0,01	1	0,01
C	α	4	2,45	0,35	1,40	0,816	1,15
Total....							4,40

3) Pour une molécule de la couche B (distance à la surface = 2,5) l'action des couches C et D est annulée par celle des couches O et A :

E	0	1	3	0,01	0,01	1	0,01
---	---	---	---	------	------	---	------

4) A partir de la couche C, la résultante est pratiquement nulle.

La courbe représentative est celle indiquée sur la figure 8 (p. 44).

CALCUL GRAPHIQUE DE L'INTENSITÉ DU CHAMP DE FORCES SUPERFICIEL DANS LE CAS D'UNE VARIATION SUPERFICIELLE DE DENSITÉ

Le calcul est conduit de la même manière, en tenant compte de la dilatation, arbitraire du reste, suivante :

Dans la couche O le côté de la maille du réseau a été pris égal à 1,2, et dans la couche A égal à 1,1 au lieu de 1 dans les autres couches. De plus, la couche O a été supposée à la distance 1,1 de la couche A au lieu de l'intervalle normal 1 (voir planche II).

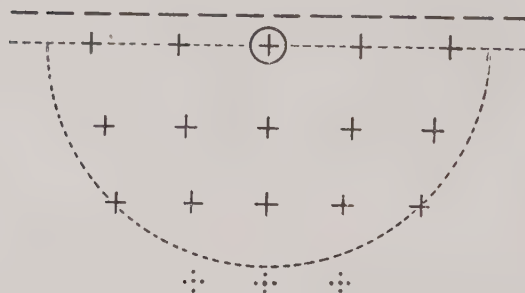
Les tableaux suivants donnent le détail des calculs pour une molécule des couches du liquide (champ interne), ainsi que pour une molécule de la vapeur située aux distances 0,5, 1,5 et 2,5 de la surface du liquide (champ externe).

La courbe représentative correspondante est tracée sur la figure 9 (page 45).

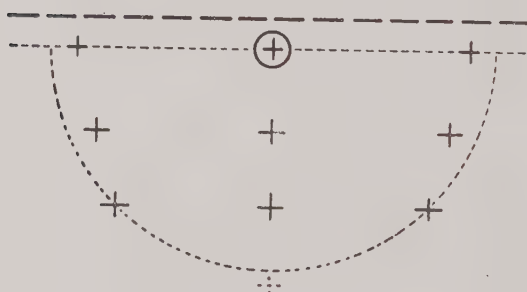
PLANCHE II

*Calcul du champ dans le cas d'une variation superficielle
de densité*

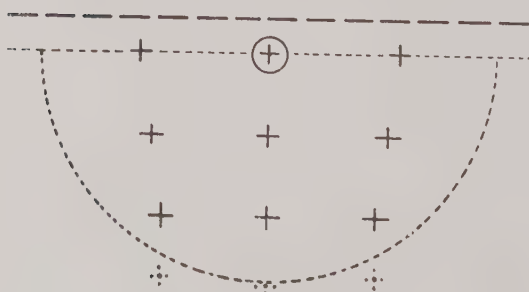
Coupe suivant azimuth 1 & V



Coupe suivant azimuth II & IV



Coupe suivant azimuth III



Couche	Indice de la molécule	Nombre	Distance intermo- léculaire	Force	Total	Cosinus de l'angle de pro- jection	Résul- tante
1	2	3	4	5	6	7	8

I. — MOLECULES DU LIQUIDE :

1) Pour une molécule de la couche O (distance à la surface = 0,5) :

A	0	1	1,1	2	2	1	2
	1	4	1,55	1,55	6,2	0,71	4,4
	2	4	2,4	0,35	1,4	0,46	0,65
B	0	1	2,1	0,65	0,65	1	0,65
	1	4	2,3	0,40	1,60	0,914	1,46
	2	4	2,9	0,05	0,20	0,725	0,14
A	γ	8	2,65	0,2	1,6	0,415	0,67
A	α	4	1,9	1	4	0,580	2,32
B	α	4	2,55	0,25	1	0,823	0,82

Total.... 13,11

2) Pour une molécule de la couche A (distance à la surface = 1,6), il faut déduire de l'action des couches B, C et D (voir calcul du renvoi n° 3), soit 16,52 l'action de la couche O, c'est-à-dire :

O	0	1	1,1	2	2	1	2
	1	4	1,6	1,45	5,8	0,687	3,98
	2	4	2,7	0,2	0,8	0,407	0,326
	α	4	2,1	0,7	2,8	0,524	1,45
	γ	8	2,8	0,1	0,8	0,893	0,314

Total.... 8,07

Il reste 16,52 — 8,07 = 8,45

3) Pour une molécule de la couche B (distance à la surface = 2,6), on peut sans grande erreur prendre une valeur légèrement inférieure à celle déterminée dans le renvoi n° 3 (répartition régulière), soit par exemple : 0,009

4) Pour une molécule de la couche C, la force est pratiquement nulle.

II. — MOLECULES DE LA VAPEUR :

1) Pour une molécule située à la distance 0,5 :

O	0	1	1	1,85	1,85	1	1,85
	1	4	1,5	1,6	6,4	0,67	4,35
	2	4	2,5	0,3	1,2	0,40	0,48
A	0	1	2,1	0,65	0,65	1	0,65
	1	4	2,3	0,4	1,6	0,915	1,45
O	γ	8	2,75	0,15	1,2	0,360	0,43
O	α	4	2	0,85	3,4	0,50	1,70
A	α	4	2,6	0,2	0,8	0,81	0,65

11,56

Couche	Indice de la molécule	Nombre	Distance intermo- léculaire	Force	Total	Cosinus de l'angle de pro- jection	Résul- tante
1	2	3	4	5	6	7	8

2) Pour une molécule située à la distance 1,5 :

O	0	1	2	0,85	0,85	1	0,85
	1	4	2,25	0,5	2	0,89	1,78
O	α	4	2,65	0,2	0,8	0,755	0,60
Total...							3,23

3) Pour une molécule située à la distance 2,5 :

O	0	1	3	0,01	0,01	1	0,01
---	---	---	---	------	------	---	------

CALCUL GRAPHIQUE DE L'INTENSITÉ DU CHAMP DE FORCES SUPERFICIEL D'UNE SURFACE NON PLANE

I. — ARÊTE D'UN COIN A 45°

Le calcul est conduit de la même façon que pour la surface plane (renvoi 3). Voici les résultats (planche III).

Couche	Indice de la molécule	Nombre	Distance intermo- léculaire	Force	Total	Cosinus de l'angle de pro- jection	Résul- tante
1	2	3	4	5	6	7	8
1) Pour une molécule de l'arête :							
A	0	1	1	1,85	1,85	1	1,85
	1	3	1,41	1,78	5,34	0,707	3,77
	2	2	2,23	0,55	1,10	0,480	0,53
B	0	1	2	0,85	0,85	1	0,85
	1	3	2,23	0,55	1,65	0,960	1,58
	2	3	2,82	0,10	0,30	0,707	2,12
C	0	1	3	0,01	0,01	1	0,01
A	γ	4	2,45	0,35	1,40	0,408	0,57
B	α	2	2,45	0,35	0,70	0,816	0,57
A	α	2	1,75	1,3	2,6	0,572	1,49
Total....							13,34
2) Pour une molécule de la couche A :							
B	1	1	1,41	1,78	5,34	0,707	1,28
	2	1	2,23	0,55	1,65	0,480	0,26
C	0	1	2	0,85	0,85	1	0,85
	1	3	2,23	0,55	1,65	0,960	1,59
	2	3	2,82	0,10	0,30	0,707	2,12
D	0	1	3	0,01	0,01	1	0,01
B	γ	4	2,45	0,35	1,40	0,408	0,57
	α	2	1,75	1,30	2,60	0,572	1,49
	β	2	2,95	0,05	0,10	0,339	0,04
C	α	2	2,45	0,35	0,70	0,816	0,57
Total....							9,78
3) Pour une molécule de la couche B :							
C	2	1	2,23	0,55	0,55	0,480	0,264
D	1	1	2,23	0,55	0,55	0,960	0,528
	2	1	2,82	0,10	0,10	0,707	0,070
E	0	1	3	0,01	0,01	1	0,01
C	β	2	2,95	0,05	0,10	0,339	0,04
D	α	2	2,45	0,35	0,70	0,816	0,57
Total....							1,48

PLANCHE III

Champ sur l'arête d'un coin à 45°

Plan de la surface



Coupe suivant azimuth I



Coupe suivant azimuth II & IV



Coupe suivant azimuth III



Coupe suivant azimuth V
(VUE DE FACE)



Ce calcul donne l'intensité du champ pour une molécule se déplaçant dans la direction normale à l'arête du coin et située dans le plan vertical, en se plaçant dans la disposition de la planche III.

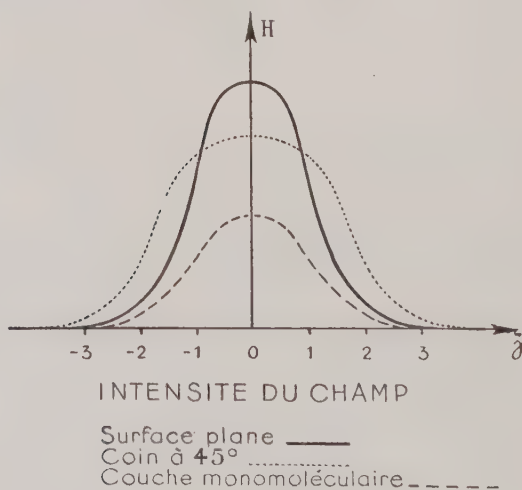
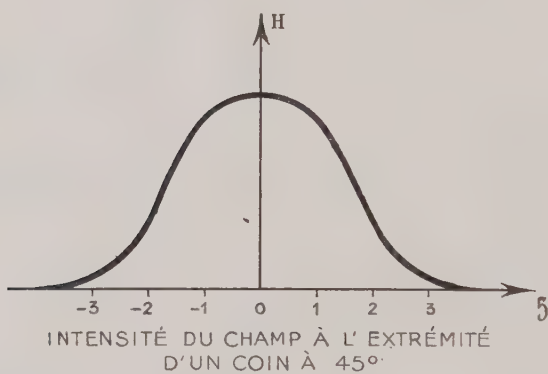
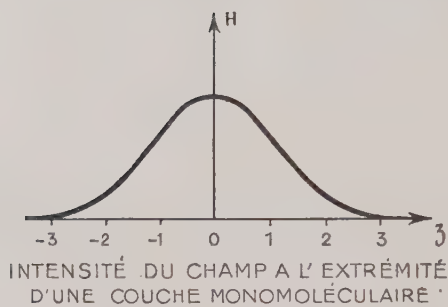
II. — EXTRÉMITÉ D'UNE COUCHE MONOMOLÉCULAIRE

Couche	Indice de la molécule	Nombre	Distance intermo- léculaire	Force	Total	Cosinus de l'angle de pro- jection	Résul- tante
1	2	3	4	5	6	7	8
1) Pour une molécule de la ligne O :							
A	0	1	1	1,85	1,85	1	1,85
	1	2	1,41	1,78	3,56	0,707	2,52
	2	2	2,23	0,55	1,10	0,480	0,53
B	0	1	2	0,85	0,85	1	0,85
	1	2	2,23	0,55	1,10	0,960	1,05
	2	2	2,82	0,10	0,20	0,707	1,41
C	0	1	3	0,01	0,01	1	0,01
Total....							8,22
2) Pour une molécule de la ligne A :							
B	0	1	2	0,85	0,85	1	0,85
	1	2	2,23	0,55	1,10	0,960	1,05
C	2	2	2,82	0,10	0,20	0,707	1,41
C	0	1	3	0,01	0,01	1	0,01
. Total....							3,32
3) Pour une molécule de la ligne B :							
C	0	1	3	0,01	0,01	1	0,01

Ce calcul donne l'intensité du champ pour une molécule se déplaçant dans le plan de la couche monomoléculaire.

On trouvera sur la planche IV la forme des courbes représentatives de l'intensité du champ dans les trois cas étudiés ci-avant (renvois 3 et 5).

PLANCHE IV



CHAPITRE IV

Etude de l'Étalement des Liquides à l'aide de la Notion de Champ de Forces superficiel

Les molécules de la couche superficielle d'un liquide ou d'un solide sont soumises à deux actions : l'agitation thermique et le champ de forces superficiel. La première tend à les disperser et la seconde à les maintenir dans la phase condensée.

Du fait de l'agitation thermique, les valeurs que peut prendre l'énergie de translation d'une particule sont groupées selon

la loi de répartition de MAXWELL autour de la valeur $\frac{3 RT}{2 N}$

(page 35), qui en est la moyenne. Certaines molécules seulement auront assez d'énergie pour franchir la barrière de potentiel, correspondant au champ superficiel, et s'éloigner de la phase condensée : phénomène constituant la vaporisation ou la sublimation, selon que cette phase est liquide ou solide.

CHAMP DE FORCES A LA LISIERE DES GOUTTES LIQUIDES SUR UN SUPPORT.

Nous avons déjà indiqué (page 51), que le champ propre d'un liquide au sommet d'un angle et surtout à l'extrémité d'une couche monomoléculaire était plus faible que pour une surface plane. Un plus grand nombre de molécules pourront donc s'échapper puisque la barrière d'énergie est abaissée. Le phénomène de vaporisation est accéléré et devient analogue à l'effet de pointe observé en électrostatique. Il y a probabilité de fuite de matière à la lisière d'une goutte (1).

(1) Ce phénomène s'accroît aussi du fait de la diminution de la densité moléculaire qui abaisse encore davantage l'intensité du champ.

De plus, les molécules situées à la lisière sont également soumises au champ d'attraction du support, agissant en un sens différent du champ interne du liquide.

Le potentiel du champ interfacial, étant la somme des potentiels de ces deux champs, est toujours inférieur à celui du champ propre du liquide et peut même devenir négatif si l'affinité est suffisante.

L'agitation thermique peut donc plus facilement faire diffuser les molécules sur le support suivant un mécanisme analogue à celui résultant de l'influence d'un frottement sur une particule vibrante.

Nous examinerons plus loin dans quelles conditions cette *vaporisation à deux dimensions* (1) à partir de la lisière a des chances de se produire réellement et de se poursuivre le long de la surface du support.

L'étendue des champs interfaciaux étant de l'ordre de quelques diamètres moléculaires, cet étalement se fera par couches moléculaires. Nous appellerons ce mode d'étalement : « *étalement par émission moléculaire* ».

Il est facile de se rendre compte que la profondeur dont les molécules plongent dans le champ d'attraction du support dépend de leurs dimensions d'où une facilité plus ou moins grande de profiter de l'abaissement de la barrière d'énergie ; des molécules peu encombrantes peuvent toujours passer, tandis que des molécules longues et orientées, comme celles des corps polaires (2), dépassant l'épaisseur favorable, ne peuvent bénéficier du « trou » dans la barrière de potentiel.

Lorsqu'on connaîtra la valeur exacte de l'intensité des champs on pourra calculer et construire graphiquement celle des champs résultants, ainsi que les angles de contact. La surface libre étant toujours normale aux vecteurs intensité, il suffira de déterminer la direction de ceux-ci en chaque point pour connaître l'inclinaison de la surface libre.

Remarquons que l'on ne retrouvera pas ainsi la relation de DUPRÉ (page 11), qui ne peut pas s'appliquer aux molécules situées à la lisière des gouttes, mais qui donne seulement une

(1) Ou plus exactement dans un espace anisotrope où une dimension serait comme comprimée et négligeable devant les 2 autres, et qui posséderait par suite les propriétés de l'état smectique [FRIEDEL 97].

(2) Ceci doit introduire la notion de « moment d'attraction », analogue au moment électrique, produit de la force d'attraction par la distance séparant le centre de gravité de la molécule, de son centre d'attraction [comparer TRILLAT 119].

relation entre les énergies superficielles et interfaciales à leur voisinage.

SUPPORTS SOLIDES.

Prenons des gouttes identiques d'un même liquide et déposons-les sur une série de supports plans pour lesquels l'affinité ira en croissant. L'étalement par émissions moléculaires sur les premiers supports sera de plus en plus facile à mesure que l'affinité croît, mais lorsque le champ d'attraction dépassera le champ propre du liquide, le champ interfacial sera dirigé en sens inverse du champ propre et les molécules seront de plus en plus attirées par le support. Elles seront par suite de plus en plus freinées dans leur mouvement d'agitation thermique comme si elles se déplaçaient dans un milieu de plus en plus visqueux. Il en sera de même pour celles qui se seront éloignées suffisamment de la goutte, par émission moléculaire, pour échapper au champ du liquide.

L'émission moléculaire sera de moins en moins possible. L'attraction du support immobilisant les molécules du liquide dès qu'elles s'échappent de la masse.

Pour que l'étalement ait lieu il faut donc qu'il existe une certaine affinité entre le support solide et le liquide (1), mais il ne faut pas que cette affinité soit trop grande.

Nous en concluons qu'un liquide formé de carbures saturés, dont l'affinité est faible pour la plupart des solides, doit s'étaler sur presque toutes les surfaces solides (métal propre par exemple), l'abaissement de la barrière au sommet de l'angle de contact, quoique faible, pouvant être suffisant pour permettre l'émission moléculaire, et l'attraction du support étant trop faible pour stopper l'étalement de la couche émise.

Au contraire un liquide polaire tel que l'acide oléique sur un support ayant pour lui une forte affinité, comme par exemple un support métallique, ne doit pas s'étaler, car si l'émission peut se produire, l'attraction immobilise immédiatement les molécules émises. Dans ce cas l'angle de raccordement sera grand.

Par contre, un liquide à molécules non polaires, tel que le mercure, qui a un champ propre élevé (2), ne pourra s'étaler par

(1) Comparer WOOG [145, p. 93].

(2) Les équations de structure [MERIGOUX 169] montrent que l'intensité maximum et le potentiel du champ sont d'autant plus grands que l'énergie de vaporisation est plus grande. L'énergie de vaporisation en mercure est : $11.10-11$ erg/molécule.

émission moléculaire que sur une surface ayant pour lui une assez grande affinité. Il ne s'étalera donc pas sur verre; mais bien sur un métal propre (affinité telle qu'il y a formation d'un amalgame (note (3), p. 37).

L'eau dont le champ est moyennement élevé (1) ne s'étalera que sur des supports ayant une certaine affinité pour elle (verre propre [104]).

Sur un carbure gras et en général sur les composés organiques, dont les molécules présentent vers l'extérieur les mêmes extrémités de chaîne — CH^3 d'affinité nulle, l'étalement n'aura pas lieu (2).

Par contre, même sur des supports ayant une très grande affinité, l'eau pourra s'étendre, ses molécules étant peu encombrantes. En effet, même si la première couche d'émission moléculaire reste fixée sur le support, une deuxième couche pourra s'étaler sur la première, puisqu'elle sera plus éloignée du support, donc soumise à un champ d'attraction plus faible, sans en être à l'extérieur.

Le cas des supports métalliques est intéressant. La présence d'électrons libres circulant dans leur masse (p. 37), provoque un champ d'induction dans les molécules situées sur les interfaces, même pour les corps non polaires [94], ce qui se traduit par un renforcement de l'attraction et une modification de propriétés superficielles [93]. Il faut donc s'attendre à ce que sur certains métaux, même l'étalement des carbures saturés pourra être fortement freiné si le champ d'attraction est très intense.

SUPPORTS LIQUIDES.

Les mêmes phénomènes doivent se produire sur les liquides, mais alors les molécules du support étant mobiles peuvent s'écarter en entraînant, s'il y a affinité, les molécules du liquide étudié qui leur sont accolées. C'est le cas de l'acide oléique sur l'eau. Nous avons déjà rappelé (page 13), qu'il se forme une double couche électrique orientée dont la pression électrostatique provoquait l'expansion rapide.

(1) Même remarque que page 67 (2). L'énergie de vaporisation de l'eau est $7,4 \cdot 10^{-11}$ erg/molécule. L'intensité maximum du champ serait environ 2 ou 3 fois plus faible que celui du mercure.

(2) Si au contraire, elles présentent vers l'extérieur une extrémité hydrophile (COOH p. ex.) l'étalement aura lieu (Hémimouillabilité de DEVAUX [92]).

Un carbure saturé au contraire n'ayant pas d'affinité, ne formera pas de couche électrisée et pourra s'étaler d'abord normalement en masse.

Si l'affinité du liquide étudié pour le support est nulle ou faible, l'étalement s'arrêtera là. Mais pour une valeur suffisante de celle-ci, on conçoit qu'il puisse se former une couche moléculaire d'émission de la même façon que sur un solide.

THEORIE DE LA CAPILLARITE, CHAMP SUPERFICIEL ET ETALEMENT.

La présence de la barrière formée par le champ de forces superficiel conduit à classer à chaque instant les molécules en deux catégories. Celles dont l'énergie d'agitation thermique est inférieure au potentiel du champ superficiel et celles dont cette énergie lui est supérieure (1).

La première catégorie comprend la majeure partie des molécules, celles qui ne peuvent s'échapper et par suite pour lesquelles la couche superficielle joue le rôle d'une membrane imperméable. On peut donc leur appliquer rigoureusement la théorie classique de la capillarité et comparer la tension superficielle à la tension d'une membrane réelle (p. 9). En particulier, la formule de LAPLACE permettra de déterminer exactement les rayons de courbure et par suite de résoudre les problèmes d'équilibre (Chapitre I, notamment page 15 et suivantes). Le mode d'étalement correspondant est celui que nous avons appelé « *étalement en masse* » (p. 21).

La deuxième catégorie comprend les molécules qui s'échappent au dehors et pour lesquelles, par suite, la théorie de la capillarité ne s'applique plus. Ces molécules sont celles qui forment les couches d'émission à partir du sommet des angles de contact et celles qui s'évaporent ou diffusent de la surface. Pour les premières, le mode d'étalement est celui que nous avons appelé « *étalement par émission moléculaire* » (p. 66).

VITESSE D'ETALEMENT.

L'étalement d'une goutte sur un support horizontal plan est donc la superposition de deux phénomènes.

L'émission moléculaire se produit dès le premier contact, mais l'action qui la provoque : l'agitation thermique est cons-

(1) La théorie de la capillarité simplifie le problème en remplaçant la barrière d'énergie du champ par un « mur » vertical, impénétrable et infranchissable, et ne considère par suite que la première catégorie de molécules.

tante en moyenne. En effet, le nombre de molécules qui s'échappent chaque seconde, par unité de longueur de la lisière est constant à une température donnée. La vitesse d'avancement de la couche d'émission moléculaire paraîtra donc constante. Elle est du reste relativement faible, étant du même ordre de grandeur que les vitesses de diffusion dont l'origine est la même [60-95].

Par contre les actions qui provoquent l'étalement en masse (pages 16 et 17) sont, au début, prépondérantes pour diminuer ensuite continuellement. Ce mode d'étalement l'emportera donc au début sur l'émission moléculaire, pour atteindre progressivement un équilibre dépendant de la masse de la goutte. A ce moment seule l'émission moléculaire pourra être sensible si les conditions d'affinité et d'état de surface du support la permettent.

La vitesse d'étalement du phénomène global diminuera donc depuis le début pour atteindre une valeur constante.

Au bout d'un certain temps on aura une lentille liquide aplatie en équilibre stable ou, si l'affinité du support est suffisante, reposant elle-même sur une couche d'ordre moléculaire dont le rayon ira en croissant continuellement.

Cette lentille constituera alors ce que l'on appelle vulgairement « les yeux du bouillon » que l'on doit trouver même sur un support solide [96].

Ce mode d'étalement est le cas général. Examinons quelques cas particuliers :

1° L'étalement en masse est total si, comme pour l'eau, les molécules étant peu encombrantes, et l'agitation thermique suffisante, la totalité des molécules du liquide peuvent franchir la barrière d'énergie abaissée dans l'angle de contact, en donnant des couches d'émission de plus en plus épaisses. C'est là le cas limite où il n'y a plus de différence entre l'étalement en masse et l'émission moléculaire.

L'eau doit pouvoir s'étendre aussi bien sur un métal solide ou sur du verre (support ayant une affinité) que sur un métal liquide (mercure).

2° L'émission moléculaire a lieu, mais ne peut s'étendre par suite de l'affinité trop grande pour un support solide. C'est le cas déjà examiné de l'acide oléique sur un métal. Seul l'étalement en masse peut se produire.

3° L'émission moléculaire a lieu sur un support liquide ayant une grande affinité. Il y a formation d'une double couche électrique dont l'action modifie complètement le phénomène (page 13). L'étalement en masse n'a pas le temps de se produire, l'émission moléculaire absorbant la totalité de la masse dès le début.

4° L'émission moléculaire n'est pas sensible par suite d'une trop faible affinité et d'une barrière d'énergie trop haute. Ce sera le cas de l'eau sur la paraffine, ou du mercure sur du verre. Seul l'étalement en masse sera visible.

Il est évident que l'on pourra rencontrer tous les cas intermédiaires.

Remarquons que dans le cas général, l'émission moléculaire se faisant en même temps que l'étalement en masse, ce dernier se produit, vers la fin de son mouvement, sur la couche d'émission et non directement sur le support. Ce qui interviendra alors sera donc l'affinité entre la masse et la partie supérieure de la couche d'émission, plutôt que l'affinité entre la masse et le support. En particulier si cette couche est orientée, cette affinité peut amener l'orientation successive des couches supérieures (doubles couches électriques) et l'étalement en masse sera vite arrêté. C'est le cas des acides gras. [TRILLAT, MÉRIGOUX, 94-98].

Pour l'eau cette affinité est faible (1), ce qui explique son étalement total quel que soit le support.

Pour l'huile de paraffine, qui donne des couches non orientées sur le verre, l'étalement sera total, tandis que sur métal, la couche d'émission étant orientée [94] l'étalement en masse sera limité au profit de l'émission moléculaire.

ETALEMENT PAR CONDENSATION.

Il peut exister un autre mode d'étalement. C'est notamment celui qui se produira pour les liquides volatils. Des molécules qui ont franchi par évaporation la surface libre, venant, par suite de leur agitation thermique dans l'atmosphère, au voisinage du support seront happées par celui-ci et fixées en couches d'épaisseur moléculaire, à des distances assez grandes de la

(1) Par suite de sa forme sphérique, l'orientation de sa molécule a peu d'influence. Son faible encombrement facilite en outre son émission (p. 66).

masse de la goutte. Toutefois la couche ainsi formée sera en général très distandue et il faudra un temps appréciable avant que les molécules y soient aussi rapprochées que dans une couche d'émission, surtout si le liquide n'est pas très volatil. D'autant plus qu'alors interviendra le phénomène inverse de l'évaporation des couches de condensation.

Ce mode d'étalement ne peut être sensible que pour des liquides suffisamment volatils ayant une grande affinité pour le support, [99] sinon on constatera la formation d'une buée [100] visible directement.

ADHERENCE.

Bien que nous limitions notre étude à l'étalement des liquides, signalons que l'adhérence du liquide étalé sur son support dépendra de l'affinité, c'est-à-dire : de la hauteur de la barrière de potentiel du champ interfacial (comparer [101]).

La façon dont un liquide s'étale sur un support pouvant donner des indications sur la valeur de ce champ, sera, dans une certaine mesure, un moyen d'estimation de l'adhérence.

ETAT DES SURFACES ET ETALEMENT.

Tout ce que nous venons de dire se rapporte à des supports présentant une surface propre. Si celle-ci est souillée, il faudra substituer à son champ d'attraction, celui de la partie supérieure de l'impureté qui la recouvre. C'est ainsi que sur du verre pollué l'eau ne s'étale plus, même si les molécules de l'impureté grasse ne sont pas jointives [102] puisque leur champ s'étend encore à 2 ou 3 fois leur diamètre (1).

Ces impuretés peuvent même être des molécules de gaz [103].

On sait que toute surface en contact avec l'atmosphère se souille rapidement par fixation d'une couche d'adsorption de gaz, d'eau [104] et de corps gras [105-126].

Ces couches étant susceptibles de s'orienter, l'étalement dépendra de l'extrémité de la molécule d'impureté qu'elles présenteront vers l'extérieur [106] (2).

(1) De plus dans les espaces libres peut intervenir également la viscosité superficielle du liquide qui s'étale alors sur des surface de dimensions ultracapillaires.

(2) Ce qui est mis à profit dans le procédé EPILAME pour éviter l'étalement des huiles minérales sur les métaux [WOOG 107].

Il sera donc nécessaire de veiller soigneusement à la propriété absolue des surfaces lors d'essais d'étalement.

CONCLUSIONS.

Nous voyons que la notion de champ de forces superficiel permet d'expliquer de façon satisfaisante le mécanisme de l'étalement des liquides à l'échelle moléculaire, en donnant une image simple des phénomènes mécaniques qui se passent à la lisière des gouttes en cours d'étalement.

L'étalement dépend de l'affinité qui peut exister entre le liquide et son support, ainsi que de ses dimensions moléculaires.

L'étalement n'a lieu que si cette affinité est suffisante sans toutefois dépasser une valeur trop grande.

On pourrait donc prévoir ce qui doit se passer en mettant un liquide sur un support, si on connaissait toutes les forces qui agissent sur les molécules en contact avec le support, c'est-à-dire son champ superficiel (1) et son affinité pour le support.

On peut aussi envisager de réaliser des séries d'expériences destinées à vérifier ces prévisions.

Inversement, si on a pu ainsi confirmer l'exactitude des hypothèses de départ, on pourra, à partir d'expérience d'étalement, se faire une idée de la valeur de l'affinité entre le liquide et son support.

(1) Dont on a une idée par l'examen de son énergie de vaporisation, de son énergie superficielle (p. 49) ainsi que du diamètre moléculaire (p. 48).

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ÉTALEMENT DES LIQUIDES

CHAPITRE I

Techniques et Méthodes

Nous avons cherché à vérifier qualitativement et, si possible, quantitativement, les déductions tirées de notre exposé théorique précédent.

Pour cela, nous avons mesuré et comparé la vitesse d'avancement du front visible de gouttes de divers liquides sur différents supports liquides et solides et notamment sur les métaux.

I. — LIQUIDES ETUDIÉS.

Nous nous sommes attaché à utiliser les corps les plus purs qu'il nous a été donné de nous procurer, ainsi que des produits techniques utilisés couramment dans l'industrie. Bien que pour ces derniers, il ne s'agisse pas de corps purs mais bien de mélanges de constitution légèrement variable, leur étude nous a quand même paru intéressante étant donné la généralisation de leur emploi et la constance des limites des variations de leurs propriétés.

Nous avons pris comme type de liquide non polaire le mélange de carbures saturés résultant du raffinage poussé des huiles de pétrole et connu sous le nom d'huile de paraffine ou d'huile de vaseline. Nous l'avons préféré à un carbure bien déterminé, à cause de sa plus grande facilité d'obtention, et de plus étant constitué par un mélange complexe, il offre l'avantage d'être liquide, bien que son poids moléculaire moyen soit élevé, et d'avoir une tension de vapeur négligeable ce qui doit réduire la possibilité du mode d'étalement par condensation.

Nous avons pris comme type de liquide polaire l'acide oléique, bien qu'il soit assez difficile à obtenir chimiquement pur, mais qui, ayant déjà servi à de nombreux expérimentateurs, permettra d'utiles comparaisons.

Nous avons également étudié des mélanges en proportions variables de ces deux types de liquide ainsi que d'autres liquides tels que le tricrésyl-phosphate, liquide polaire à très faible tension de vapeur, la glycérine, le mercure ainsi que certains liquides volatils (benzine, tétrachlorure de carbone, etc...) et des liquides industriels comme des huiles végétales (olive, ricin) ou minérales (de pétroles, anthracéniques).

PURIFICATION DES LIQUIDES.

Acide oléique.

Nous sommes parti d'un acide oléique pur du commerce (obtenu par distillation) que nous avons purifié suivant la méthode classique [108] : transformation en sel de plomb, extraction au benzène, transformation en sel de baryum, cristallisation dans l'alcool et décomposition par l'acide tartrique.

Les caractéristiques de l'acide obtenu indiquent la présence d'une petite quantité d'acide stéarique, qui, étant lui-même polaire, ne nous a pas paru gênant.

Huile de paraffine.

En partant de diverses huiles pharmaceutiques que nous avons surrafinées par traitement par 10 % d'oléum (à 20 % de SO_3), puis 5 % d'acide sulfurique à 66° B. suivi d'un lavage à l'eau distillée et d'une filtration après traitement par 3 % de carbonate de sodium sec et 10 % de terre décolorante fraîchement calcinée, nous avons obtenu des huiles dont l'indice de brome est extrêmement faible. Elles doivent donc être constituées presque uniquement par des carbures saturés paraffiniques ou naphthéniques (cycliques).

Tricrésylphosphate.

On a utilisé un produit pur du commerce que nous avons purifié par lavage à la soude diluée, suivi d'un traitement par 5 % de charbon actif et 5 % de terre décolorante.

Son indice de saponification correspondait exactement à la formule : $\text{PO}_4 (\text{C}^6\text{H}_4\text{-CH}_3)^3$

Huiles végétales (Olive, ricin).

Nous avons employé les qualités du commerce, d'origine certaine, que nous avons neutralisées à l'aide d'une lessive alcaline salée (1) en léger excès sur la quantité calculée d'après leur acidité, puis que nous avons traitée par 5 % de terre décolorante.

Huiles minérales.

On est parti d'huiles d'identification connue et de qualité commercialement définie et constante.

L'huile dite « Q.H.R. » (Queens Haevy Red) est d'origine américaine et constituée surtout de carbures paraffiniques.

L'huile dite « French Neutral » est une huile d'origine américaine très fluide distillant entre 320° et 350°, à bas poids moléculaire (2).

L'huile dite « Russe 1 » est une huile originaire de Bakou et constituée principalement de carbures naphthéniques.

Huile anthracénique.

L'huile utilisée était une huile du commerce dite « Spindle anthracénique » provenant du raffinage de la portion 300°-400° des huiles de distillation du goudron de houille. Elle est constituée en presque totalité de carbures cycliques complexes.

Glycérine.

On a employé une glycérine pharmaceutique purifiée par filtration sur charbon actif.

Mercure.

Le mercure a été préalablement distillé dans un appareil en verre flambé préalablement, pour éviter toutes traces de matières organiques, puis que nous avons lavé à l'acide azotique dilué.

Benzène, tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, orthodichlorobenzène.

On s'est servi des produits purs du commerce que nous avons lavés à la soude et à l'acide sulfurique, puis redistillés, après filtration sur charbon actif, dans un appareil en verre préalablement flambé.

(1) 2/3 de solution saturée de Na Cl, 1/3 de soude 6 N.

(2) Carbures en C¹⁶ ou C¹⁸ dont certains ne sont pas saturés (polaires).

Pétrole.

Certaines expériences ont été faites avec du pétrole commercial distillant entre 150° et 325° préalablement filtré sur terre décolorante.

Eau.

Nous avons utilisé soit l'eau du robinet (degré hydrométrique 21) soit l'eau distillée courante, soit de l'eau bidistillée avec du permanganate dans un appareil servant depuis longtemps à cet usage [109]. On a vérifié, dans le dernier cas, par évaporation, qu'elle ne laissait aucun résidu sec.

Solution de gélatine.

En partant d'une gélatine photographique du commerce que nous avons purifiée par filtration, en solution aqueuse, sur du charbon actif, il a été préparé des solutions, de composition connue, dans de l'eau distillée tiède.

CARACTERISTIQUES DES LIQUIDES.

Nous avons déterminé de la façon suivante les caractéristiques des divers liquides :

Densité.

Par la méthode du picnomètre, par rapport à l'eau bidistillée (densité à 15° = 0.999).

Viscosité.

Dans un appareil de BAUME-VIGNERON en PYREX en prenant les précautions d'usage [110].

Les résultats sont exprimés en stocks (viscosité cinématique).

Poids moléculaires moyens.

Par cryoscopie dans du benzène pur pour trois concentrations différentes et extrapolation graphique pour une dilution infinie [111].

Tension superficielle.

Par la méthode des gouttes [112] par comparaison avec l'eau bidistillée dont la tension superficielle a été prise égale à 72,51 à 18° [113].

Indice de saturation.

Par la méthode dite de DUBOVITCH (Indice de brome) [114].

Les caractéristiques sont réunies dans le tableau suivant :

CARACTERISTIQUES DES LIQUIDES ETUDIES

Liquides étudiés	DENSITÉ à 15°	VISCOSITÉ à 15° en stocks	Poids Molé- culaire moyen	Indice d'Acide	Tension Superf à 15°	INDICE de BROME
Acide oléique	0,897	0,38	282	197	32,3	52,4
Huile d'olive	0,916	0,71	805	0	32,7	49,3
Huile de ricin	0,963	14,1	890	0	35	50,4
d° paraffine I	0,873	1,31	325	0	33,5	0,2
d° d° II	0,887	3,8	352	0	33,8	0,1
d° d° III	0,860	0,45	308	0	38,2	0,6
d° d° IV	0,884	4,5	381	0	34,1	0,3
Huile minérale QHR	0,915	3,8	400	0,04	32,3	7,5
d° French Neutral	0,852	0,135	266	0,2	29,7	6,5
d° Russe I	0,910	4,1	395	0,04	32,2	5,1
Tricrésylphosphate ...	1,197	1,38	371	0,03	41	38
Huile anthracénique ..	1,115	0,31	178	0,05	39	—
Glycérine	1,246	2,31	92	0	62	—
Mercure	13,558	0,016	200	—	4	—
Eau	0,999	0,011	18	0	72,5	—
Benzène	0,881	0,007	78		28	—
Tetrachlorure de carbone	1,601	0,011	158	0	25,5	—
Orthodichloro- benzène	1,335	0,012	147	0	—	—
Trichloréthylène ...	1,472	0,0045	131	0	—	—
Pétrole	0,805	0,22	198	0	28,3	2,5

II. — SUPPORTS LIQUIDES ET SOLIDES.

Nous avons utilisé :

— comme supports liquides : l'eau ordinaire, l'eau distillée, l'eau bidistillée, le mercure, la glycérine et des solutions de gélatine.

— comme supports solides : principalement des métaux dont on trouvera la liste et la composition dans le Renvoi N° 6 (page 87).

Parmi ceux-ci : l'acier inoxydable dit « 18/8 » a été le plus largement utilisé, après avoir reconnu que la nature chimique du métal ne semblait pas intervenir.

En dehors des métaux nous avons utilisé également du verre ordinaire, du verre PYREX, du mica, de la porcelaine, ainsi que des composés organiques comme le Rhodoïd (acétate de cellulose), la cellophane (hydrocellulose), le Pollopas (résine d'urée).

Nous avons en outre utilisé des plaques de verre argenté suivant deux méthodes :

1) chimiquement par réduction d'un sel d'argent suivant la méthode de VINCENT [115].

2) par projection thermique ou cathodique dans le vide poussé [90].

III. — PREPARATION DES SURFACES DES SUPPORTS.

Après nettoyage, toutes les précautions étaient prises pour éviter le plus possible la pollution ultérieure des surfaces. En particulier leur manipulation n'était effectuée qu'avec des pinces flambées en évitant le contact des doigts. Elles étaient en outre placées sous cloches à l'abri de la chute des poussières.

a) Surfaces liquides.

Les récipients devant servir aux essais étaient flambés après nettoyage complet et rinçage à l'eau bidistillée.

Les liquides étaient versés jusqu'à déborder afin de renouveler la couche superficielle primitive suivant la méthode de MARANGONI [116].

b) Surfaces solides.

Après diverses préparations : polissage, décapage ou sablage, les surfaces solides étaient nettoyées comme nous le verrons plus loin et flambées s'il y a lieu.

Polissage :

Nous avons utilisé deux méthodes de polissage, soit par abrasion (polissage métallographique) soit par frottement (polissage au feutre).

Polissage métallographique (Méthode de LE CHATELIER) :

Le dégrossissage était fait à l'aide de toiles ou papiers émerisés de grosseur décroissante (jusqu'au n° 000) en croisant le sens des rayures à chaque changement de grosseur.

Le finissage était fait à l'aide de pâte humide d'alumine de plus en plus fine (jusqu'à 24 heures de décantation). Cette méthode permet d'obtenir des surfaces planes formées par une coupe des cristaux juxtaposés constituant le métal (voir plus loin : écrouissage [119]).

Polissage au « feutre » :

Après un dégrossissage analogue au précédent, le finissage était fait par frottement sur la tranche d'un disque épais formé par un empilage de toile de coton et tournant à grande vitesse. et improprement appelé « feutre » rotatif.

On sait que par suite de la chaleur dégagée par le frottement il y a fusion superficielle et formation d'une couche amorphe dite « couche de BEILBY » (1) [117] ayant les propriétés d'un liquide immobilisé, [118] analogue aux verres.

Cette couche de BEILBY existerait également en partie sur les surfaces obtenues par polissage par abrasion (métallographique) surtout si l'on opère à sec et sans refroidissement, ce qui conduit à une surface écrouie [118-119].

Au cours du polissage le métal s'oxyde superficiellement (sauf l'or et le platine) [118-119].

On est conduit à distinguer deux qualités dans le polissage : la régularité, c'est-à-dire la planéité et la suppression des rayures visibles à l'œil, et le brillant qui dépend de la régularité à une échelle beaucoup plus petite, moléculaire pourrait-on dire, telle qu'on la constate à la surface d'un liquide (poli spéculaire).

Le finissage au feutre donne du brillant, tandis que le frottement aux abrasifs très fins donne de la régularité.

Si on veut obtenir une surface ne présentant aucune trace de couches de BEILBY et d'écrouissage, il faut éliminer celles-ci après le polissage, ce qu'on obtient par décapage.

Décapage :

Deux méthodes de dissolution peuvent être utilisées :

L'attaque chimique ou la dissolution électrolytique.

Décapage chimique :

En trempant la surface dans un bain d'acide approprié (acide chlorhydrique ou azotique dilué) on peut, en faisant varier la concentration, la température et la durée de l'attaque, dissoudre l'épaisseur de métal que l'on désire.

(1) Voir note (2), page 83.

Décapage électrolytique :

En utilisant la plaque à décaper comme anode sous une tension continue déterminée, dans un électrolyte approprié (par exemple acide phosphorique) on peut régler la vitesse de dissolution et obtenir une surface cristalline régulière et brillante s'il s'agit d'un métal pur ou mate s'il s'agit d'un alliage [121].

Sablage, émerisage, meulage :

Par projection de grains durs de sable siliceux, par un courant d'air violent, on peut également éliminer les couches superficielles, par arrachement du métal.

Les surfaces obtenues sont écrouies et ne sont pas planes. Il en est de même par frottement au papier de verre, à la toile émeri ou à la meule (émeri, corindon) [119].

Préparations diverses :

On sait que le verre est en général à réaction alcaline, mais que l'on peut lui donner les caractères d'une surface acide par traitement prolongé à l'acide sulfurique chaud [122]. On peut également renforcer son caractère alcalin par traitement à la soude [123] (1).

On sait que le verre est le type des solides amorphes, c'est-à-dire ayant les propriétés d'un liquide infiniment visqueux [124]. (comparez la couche de BEILBY p. 81).

IV. — NETTOYAGE DES SURFACES SOLIDES.

On sait qu'il est très difficile d'obtenir et surtout de conserver des surfaces propres à l'air libre [125].

Nous n'avons pas retenu la méthode de nettoyage aux dissolvants volatils (sauf pour le dégrossissage) ni celle au collodion [127] par crainte d'obtenir une couche d'adsorption du solvant [103].

Nous avons adopté une méthode de nettoyage à l'aide d'une bouillie formée de terre décolorante (2) et d'eau [128]. Elle consiste à frotter énergiquement la bouillie à l'aide d'une surface en caoutchouc, ou en amiante fraîchement calciné. On con-

(1) Mais les surfaces sont alors fissurées comme lors du polissage du verre par l'oxyde de fer [103].

(2) Il faut utiliser des terres activées, qui sont plus efficaces que les terres naturelles. L'emploi des charbons actifs est à prohiber pour éviter une adsorption du carbone analogue à la fixation du graphite colloïdal sur les métaux [130].

tinue par des rinçages sous un jet d'eau ordinaire, sous pression, suivis de lavages à l'eau distillée, puis bidistillée en évitant tout contact avec les doigts ou des surfaces polluées [129].

Si la surface nettoyée le supporte on termine par un flambage (platine, acier inoxydable).

On obtient de la sorte des surfaces rigoureusement propres, [100]. Cette propreté disparaît peu à peu au bout de quelques jours [100-125].

Cette méthode n'évite la formation superficielle d'une couche d'oxyde qu'avec des métaux inoxydables à l'air humide.

V. — EXAMEN SUPERFICIEL DES SURFACES.

En éclairage rasant on peut se rendre compte, même à l'œil nu de la perfection, et notamment de la présence de rayures fines.

A l'aide d'un diffusiomètre (1) [131] même les surfaces brillantes obtenues par polissage au feutre montrent une direction privilégiée à la réflexion, indice de la présence de rayures fines (de largeur inférieure à 1/1000 de millimètre) dans le sens du dernier passage au disque rotatif.

Le microscope montre que les surfaces polies au feutre sont continues avec parfois de petites cuvettes disparaissant peu à peu par polissage ultérieur (2).

Les surfaces polies à l'alumine ont au contraire un aspect cristallin caractéristique (base de l'examen métallographique).

Les surfaces décapées à l'acide ont un aspect analogue mais avec un relief parfois très accusé.

Les surfaces décapées électrolytiquement ont un aspect régulier, à grain fin, avec de petites cuvettes de 1/500 de millimètre de diamètre environ, elles-mêmes tapissées de minuscules cupules de diamètre nettement inférieur à 1/1000^e de millimètre.

Les surfaces sablées sont beaucoup plus grossières. Avec un sable siliceux en grains irréguliers de 1/10 de millimètre de côté, on obtient des cuvettes, d'environ 1/20 de millimètre de

(1) Diffusiomètre mis obligeamment à notre disposition par M. CANAC, Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique et Industrielle de Marseille que nous remercions vivement.

(2) Le polissage au feutre est analogue au brillantage des surfaces enduites de cire (cirage, encaustique) à l'aide du frottement d'une étoffe de laine.

diamètre, tapissées de cupules de l'ordre de 1/100 de millimètre. Le fond de ces dernières présente un aspect analogue à celui des cuvettes des surfaces décapées électrolytiquement.

Les dimensions des cuvettes dépendent de la grosseur des grains de sable utilisés (1).

Le passage d'une toile émeri donne des rayures parallèles dont la largeur dépend de la grosseur des grains d'émeri (voir renvoi n° 7, p. 89, les dimensions des rayures obtenues).

VI. — TECHNIQUE DES ESSAIS.

Après préparation et nettoyage, les surfaces étaient immédiatement mises en essais.

Pour cela nous déposons une goutte du liquide étudié à l'aide d'un fil de platine préalablement flambé.

Nous avons pu constater qu'en opérant toujours dans les mêmes conditions (température constante notamment) le poids des gouttes était très approximativement constant (2).

Les liquides à essayer étaient conservés dans des flacons en verre bouchés à l'émeri, dont le bouchon et le goulot étaient recouverts d'un capuchon de cellophane évitant tout contact des doigts lors de l'ouverture.

Les plaques solides, avaient 3 centimètres de côté au minimum. Elles étaient disposées, soit horizontalement sur trois supports, soit verticalement à l'intérieur d'éprouvettes à pied.

Le tout était placé sous cloche pour éviter la chute de poussières. Pour certains essais les plaques étaient placées à l'intérieur de dessiccateurs à anhydride phosphorique (atmosphère sèche), d'étuves ou de cloches hermétiques. Les lectures étaient alors faites par visée au travers de glaces transparentes.

Ces essais ont été faits dans deux laboratoires différents. L'un était un laboratoire industriel où l'atmosphère était souvent souillée de vapeurs d'acide chlorhydrique ou de solvants divers. L'autre était isolé et exempt de toute vapeur, et de plus à variation de température très lente.

(1) Il peut arriver que des grains de l'abrasif utilisé restent inclus dans le métal. De plus le sablage provoquant beaucoup de poussières, il est nécessaire de soumettre la surface sablée à un violent courant d'air sec et filtré soigneusement. Il est à remarquer que les métaux sablés s'oxydent très rapidement à l'air humide. Les surfaces obtenues sont donc en général hétérogènes.

(2) Par exemple pour 2 fils différents 0,61 et 0,92 milligrammes d'huile de paraffine 1 ou 0,52 et 0,80 milligrammes d'acide oléique.

MESURES.

Nous avons mesuré l'accroissement, en fonction du temps, du rayon des gouttes qui s'épandaient. Ces mesures ont porté sur des durées variant de quelques jours à quelques mois pour un même support. Nous avons appelé « *vitesse d'étalement* » l'accroissement du rayon de la goutte en millimètre par heure ou par jour.

Ces mesures étaient faites à l'aide d'une échelle graduée en $1/2$ millimètre. La précision obtenue ainsi était de l'ordre de 1 à 2 %.

PRESENTATION DES RESULTATS.

Nous avons adopté la présentation des résultats sous forme de diagrammes, pour en rendre l'examen plus facile que sous forme de tableaux.

VII. — REMARQUE SUR L'ÉPAISSEUR DES GOUTTES.

Pour des diamètres de l'ordre de deux centimètres, l'épaisseur des gouttes étalées, supposée uniforme, est de l'ordre de 20.10^{-5} centimètre, soit environ 1400 longueurs de molécule (1) ce qui est très nettement visible à l'œil nu.

On sait que sur l'eau et à l'aide des couleurs des lames minces [132] (Couleur d'interférence des anneaux de NEWTON) on peut estimer des épaisseurs beaucoup plus faibles par exemple 12 millicrons correspondant au noir de premier ordre [133].

La même méthode ne peut pas s'appliquer à la mesure de l'épaisseur des gouttes sur un métal, dont l'aspect est pourtant le même (irisation de même teinte) car il faut tenir compte de l'influence du retard de phase lors de la réflexion sur métal (2)

La méthode des buées de souffle [100] permet cependant de mettre en évidence des couches invisibles à l'œil, même celles formées de molécules non jointives [102]. Au lieu d'utiliser l'haleine, nous avons employé un barbotteur d'air dans un tube contenant de l'eau distillée tiède, ce qui nous permettait d'obtenir un jet d'air saturé de vapeur d'eau seule et par suite de ne pas souiller la surface d'impuretés grasses ou autres.

(1) L'épaisseur d'une couche monomoléculaire de trioléine est d'environ 14.10^{-8} cm. [WOOG 21, p. 57].

(2) M. PERROT a indiqué la méthode optique permettant cette mesure [171].

**LISTE ET COMPOSITION DES METAUX UTILISES
COMME SUPPORTS**

- Fer pur ARMC0 :
Carbone : 0,01 % — Soufre 0,03 % — Manganèse 0,02 %.
 - Acier ordinaire :
Carbone : 0,12 % — Manganèse 0,45 %.
 - Métal MONEL :
Nickel : 68,4 % — Cuivre 30,4 % — Fer 0,4 %.
 - Laiton :
Cuivre : 65,8 % — Zinc 32,6 % — Plomb 1,2 %.
 - - Similor :
Cuivre : 88,6 % — Zinc 9,4 % — Plomb 0,6 %.
 - Cupronickel :
Cuivre : 68,2 % — Nickel 31,6 %.
 - Cuivre rouge :
Cuivre : 99,99 %.
 - Fer nickelé après cuivrage, par électrolyse :
Epaisseur de nickel environ 5 à 6/100 de millimètre.
 - Acier inoxydable :
Acier austénitique à 18 % de chrome et 8 % de Nickel.
 - Bronze commercial.
 - Zinc laminé commercial.
 - Etain laminé commercial.
 - Platine laminé.
 - Aluminium commercial.
 - Fer argenté par électrolyse.
-

**DIMENSIONS APPROXIMATIVES DE QUELQUES EMERIS
COMMERCIAUX ET DES RAYURES CORRESPONDANTES
SUR ACIER INOXYDABLE 18/8**

N° du commerce	Rayures sur acier 18/8		Dimensions des grains (moyenne)
	Profondeur	Largeur	
3	2×10^{-3} cm	5×10^{-3} cm	$10 \times 25 \times 10^{-3}$ cm
2	1 à 2 —	4 —	8×15 —
1	1 —	3 —	6×12 —
0	0,5 à 1 —	2 —	4×10 —
00	0,5 —	1 à 2 —	3×8 —
000	0,3 —	1 —	2×6 —
Colcotar	0,1 à 0,2 —	— de 0,5 —	$0,5 \times 1$ et moins

CHAPITRE II

Résultats Antérieurs

Nous ne rappellerons pas les travaux sur l'étalement des liquides sur l'eau ou le mercure [13-14-32-39-34] devenus classiques.

Parmi les travaux, peu nombreux du reste, sur l'étalement des liquides sur les solides nous citerons les suivants :

— WHORTINGTON et COLE [134] avaient signalé que le poli et la nature de la surface solide influait sur l'étalement.

— VOLMER et ADHIKARI [135] ont remarqué la différence entre les modes d'étalement sur les solides et sur les liquides et ont comparé l'étalement sur les solides à une diffusion à deux dimensions.

— WOOG [136] avait signalé, sans indication très précise sur l'état de poli des surfaces, que les huiles de paraffine s'étaient facilement sur les métaux, tandis que les liquides polaires ne s'étaient pas (Procédé EPILAME, voir note (1) page 72 [107]).

— BULKLEY et SNYDER [39] en rappelant que les huiles grasses qui s'étaient sur l'eau ne s'étaient pas sur les métaux tandis que les huiles minérales faisaient le contraire, montrèrent la contradiction à laquelle aboutit la conception classique de l'énergie superficielle.

— ALTY et CLARK [137] étudiant l'étalement (ou plutôt la diffusion) du mercure sur l'étain ont signalé l'influence de l'état de la surface sur la vitesse d'étalement.

— MERIGOUX [43] opérant sur le verre, a montré l'existence, à l'aide des figures de souffle, d'une émission et d'un cheminement moléculaire autour des gouttes d'acide oléique en présence d'humidité, ce qui ne se produit pas autour des gouttes d'huile de paraffine.

— BAUGHAM et SAWERIS [138] ont étudié l'étalement de liquides volatils sur du mica en présence de vapeurs saturantes diverses et mis en évidence, à l'aide de figures de souffle de ces liquides, la présence de couches d'adsorption invisibles à l'œil nu.

— TRILLAT et FRITZ [139] opérant sur du fer pur ARMC0 ont signalé que les liquides polaires ne s'étaient pas sur le métal poli (couche de BEILBY) retrouvant ainsi les mêmes résultats que sur le verre [106] tandis que sur métal rayé l'étalement est favorisé dans le sens des rayures, si celles-ci ne sont pas trop fines.

La présence d'oxyde ou de graphite adsorbé favoriserait l'étalement, de même que le décapage à l'acide.

A part MERIGOUX qui, dans un cas particulier, a signalé l'existence d'une couche d'émission, aucun auteur n'a différencié les 2 modes d'étalement en masse et par émission moléculaire, ni, a fortiori, en a donné le mécanisme.

CHAPITRE III

Recherches Expérimentales

A) *SUPPORTS LIQUIDES*

1) LIQUIDES POLAIRES SUR L'EAU OU LE MERCURE.

Il est facile de vérifier l'étalement extrêmement rapide des liquides polaires (acide oléique, huiles d'olive, de ricin, tricrésylphosphate, huile anthracénique, trichloréthylène, orthodichlorobenzène, French neutral) (1) soit à l'aide de talc, qui est vivement repoussé par le front de la goutte, soit directement par l'apparition des couleurs des lames minces. [32-33-34].

2) LIQUIDES NON POLAIRES SUR L'EAU.

En opérant avec tous les soins possibles : surface d'eau bidistillée bien propre, récipients préalablement bien flambés, huile fraîchement filtrée sur terre décolorante, absence totale de poussières ou de vapeurs dans l'atmosphère, etc... on ne constate aucun étalement de l'huile de paraffine sur l'eau au bout de plusieurs centaines d'heures, aussi bien à l'abri de la lumière qu'au soleil. (Huile 3 Diagramme 1 page 94).

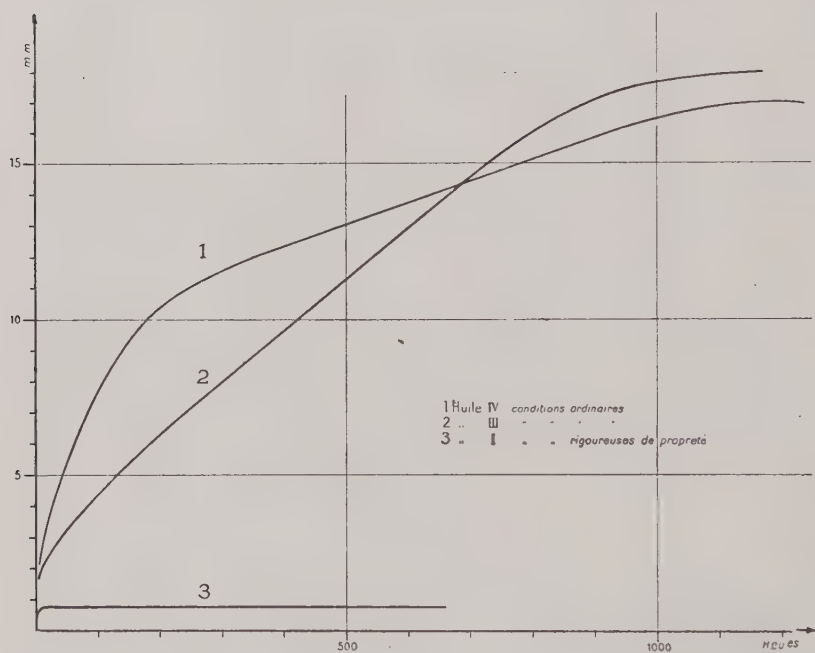
Ceci confirme les résultats antérieurs [42] bien que les essais n'aient pas encore été effectués pendant des durées aussi longues, et indique bien que l'affinité entre l'eau et les carbures gras est très faible, sinon pratiquement nulle. Il ne peut pas par suite y avoir d'émission moléculaire par les bords de la goutte.

Par contre, même si on prend les précautions habituelles de propreté, mais sans soins particuliers, on constate en géné-

(1) Malgré la différence de densité, des gouttes fines de liquides plus denses que l'eau s'étaient à la surface de celle-ci, ce qui confirme les déductions de l'étude des gouttes du renvoi 1 page 23).

DIAGRAMME I

Huile de paraffine sur l'eau à 23-25°



rai au bout de quelques jours un étalement en masse assez lent dont la vitesse diminue progressivement et atteint une valeur constante. Au bout d'un millier d'heures par exemple le mouvement s'arrête. (Diagramme I, page 94 huile 1 et 2).

Les gouttes restent en masse en donnant à partir d'un diamètre de l'ordre de 1 cm. pour un diamètre initial de un millimètre, des couleurs de lame mince très ternes, indice d'épaisseur assez forte (de l'ordre de 1 à $2 \cdot 10^{-4}$ cm.).

Le bord des gouttes formant un bourrelet jouant le rôle d'un dioptré cylindrique, est nettement visible sous forme d'une ligne brillante [140].

Nous donnerons plus loin (Mélanges de liquides polaires et non polaires sur l'eau) une explication de ce phénomène.

Ces différences de comportement échappent totalement à l'observation lors des essais habituels qui ne portent que sur quelques heures seulement.

3) LIQUIDES NON POLAIRES SUR LE MERCURE.

Le début de l'étalement est tout à fait comparable à celui constaté dans les essais effectués sur l'eau sans précautions bien que plus rapide, ce qui amène un recouvrement de la totalité de la surface du mercure avant que l'on puisse constater une vitesse constante. Il faudrait opérer sur de très grandes surfaces pour étudier l'étalement d'une façon complète, ce qu'il nous a été impossible de faire.

4) MELANGES DE LIQUIDES POLAIRES ET NON POLAIRES SUR L'EAU.

La présence de composés polaires, en quantité supérieure à 1 % par exemple, dans une huile de paraffine provoque un étalement « explosif » (page 13). Mais pour des teneurs plus faibles la vitesse diminue et devient sensible à l'œil (1).

Les huiles minérales techniques se comportent comme de tels mélanges à faible teneur (entre 0,1 % et 1 %).

Ces résultats sont conformes à ceux déjà trouvés par Woog [32] par exemple, et confirme la formation aux interfaces d'une couche d'adsorption de GIBBS [15] (Voir page 12) [32-36] [comparer 141].

(1) Par exemple : 6 millimètres par seconde pour de l'huile de paraffine I contenant 0,1 % d'acide oléique, 1 millimètre/seconde pour une teneur de 0,01 %.

Lorsque la surface d'eau offerte est suffisante, on constate pour les mélanges à faible teneur, qu'après un étalement rapide, il se forme des lentilles analogues aux yeux du bouillon (voir page (70), la masse restant en équilibre sur une couche monomoléculaire orientée.

Pour les mélanges à très faible teneur, 1/1000 et moins, on constate même parfois qu'au bout d'un certain temps les lentilles ainsi formées s'étaient à nouveau pour redonner après un étalement généralisé, d'autres lentilles et ainsi plusieurs fois de suite si la masse d'eau est très grande par rapport à sa surface. On peut l'expliquer par la dissolution dans l'eau de la couche monomoléculaire d'acide oléique qui s'est formée à l'interface [comparer 142].

Ce comportement des mélanges nous permet d'expliquer l'étalement lent de l'huile de paraffine en dehors des conditions rigoureuses indiquées au paragraphe 2 p. 93. On peut supposer qu'il y a eu fixation de composés polaires provenant soit de l'atmosphère [comparer 125] soit de la surface de l'eau (1), ou plutôt même, qu'il y a eu formation de tels composés au détriment des traces de carbures non saturés que peut contenir l'huile, sous l'action oxydante de la lumière [comparer 143]. Cet étalement est en effet surtout sensible pour les huiles à indice de brome élevé (huiles III et IV) et à la lumière, alors qu'une huile fraîchement filtrée sur terre décolorante, ne s'étale pas, même par irradiation prolongée sous une lampe à vapeur de mercure. Lorsque la surface libre de l'eau est entièrement souillée, l'étalement s'arrête comme nous l'avons vu plus haut (yeux du bouillon). La quantité de corps polaires ainsi formée ou fixée doit être très faible.

Ceci confirme que, pour les essais de longue durée, il est indispensable de veiller soigneusement à la pureté de l'huile.

B) SUPPORTS SOLIDES

I. — METAUX POLIS AU FEUTRE.

1) LIQUIDES POLAIRES.

Les liquides polaires après un aplatissement rapide de la goutte (quelques secondes) ne s'étaient plus ensuite en masse

(1) Le contact des doigts même pendant une fraction de seconde suffit à polluer la surface.

quel que soit le métal. A l'aide des figures de soufflé on constate au bout de quelques jours une très légère auréole sur le fond uniformément pollué. C'est l'indice d'une couche d'émission invisible à l'œil nu, dont les molécules peuvent même être supposées non jointives en formant une couche « gazeuse ».

Cette auréole grandit avec le temps, le rayon de la goutte augmentant de quelques millimètres par semaine. Elle est particulièrement visible avec les huiles végétales neutres en atmosphère saturée d'eau. On ne la constate pas en atmosphère rigoureusement sèche (dans un dessiccateur hermétique contenant de l'anhydride phosphorique).

Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par MERIGOUX sur le verre [43] quoique moins nets, la vitesse d'accroissement du rayon de l'auréole étant plus faible.

Ils confirment la formation d'une couche d'émission moléculaire qui, par suite de l'affinité pour le métal, ne pourrait que très difficilement se déplacer sur la surface polie (page 67) sauf si celle-ci est recouverte d'une couche d'eau adsorbée [102]. L'étalement se fait alors sur la couche d'adsorption et est comparable à celui qui se produit sur un liquide très visqueux.

La glycérine se comporte comme un liquide polaire.

2) LIQUIDES NON POLAIRES.

On constate que les gouttes s'étalent largement en masse pour atteindre une position d'équilibre au bout d'un temps dépendant de leur masse. A partir de ce moment apparaissent des auréoles concentriques colorées des teintes vives des couches minces. Ces plages colorées grandissent avec une vitesse constante qui au bout d'un temps assez long (2.000 heures par exemple) diminue elle-même par suite de la pollution générale du support.

Les résultats sont presque identiques avec tous les métaux étudiés (voir page 87).

En atmosphère sèche la vitesse d'étalement paraît supérieure à celle mesurée en atmosphère saturée d'eau.

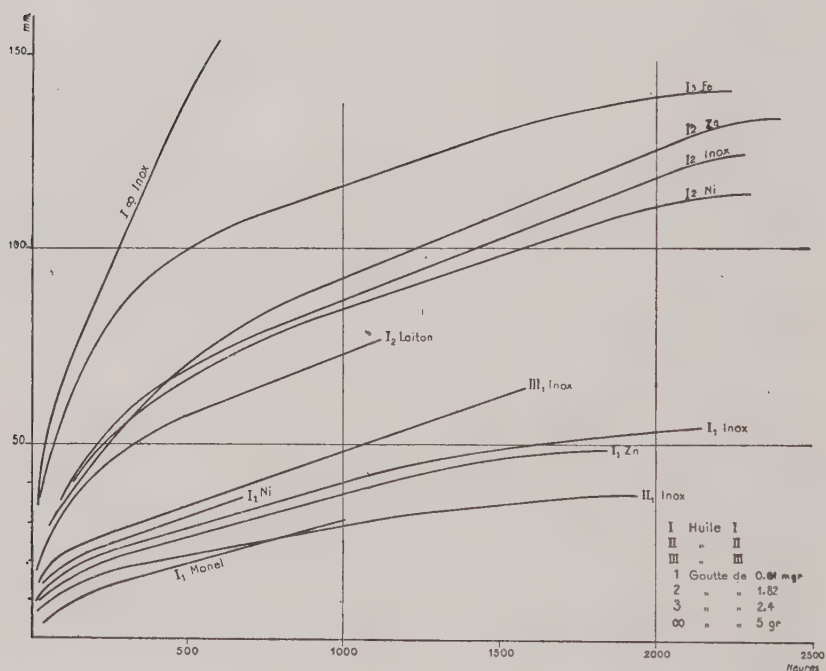
Nous avons réuni sur le diagramme II quelques courbes d'où nous tirons les conclusions suivantes :

a) La nature du métal semble indifférente, s'il est peu ou pas oxydable ;

b) Les huiles fluides s'étalent un peu plus vite que les huiles épaisses ce qui confirmerait l'hypothèse de l'étalement par les couches supérieures (pages 15 et 19) ;

DIAGRAMME II

Huile de paraffine sur métal poli à 23-25°



c) Pour une même huile la vitesse croît avec la température ce qui peut être attribué, soit à l'augmentation de l'agitation thermique, soit à la diminution de la viscosité, soit même à ces deux causes à la fois, comme dans le phénomène de diffusion [143].

d) L'étalement comprend un premier stade correspondant à l'étalement en masse et un deuxième correspondant à l'étalement par émission moléculaire conformément aux prévisions (p. 69).

La photo I (page 100) montre l'aspect d'une goutte d'huile saturée (huile de paraffine I) sur une plaque d'acier inoxydable 18/8 poli au feutre. On y remarque nettement la masse centrale et les auréoles d'émissions.

La photo II montre la même goutte sur laquelle on a condensé une buée de souffle. On ne constate aucune auréole supplémentaire. Mais on ne peut pas conclure qu'il n'existe pas à l'extérieur une couche d'émission à molécules non jointives. En effet, par suite de la faible valeur de la vitesse d'étalement, cet essai à la buée ne peut être effectué qu'après plusieurs jours, temps suffisant pour que la pollution par l'atmosphère rende impossible son observation, la buée ne pouvant distinguer entre les molécules émises et la pollution générale [145]. On peut toutefois mettre en évidence de telles couches. Pour cela, il suffit de passer la plaque en essai sous un courant d'eau pendant 10 secondes par exemple.

Les impuretés provenant de l'atmosphère étant, soit solubles, soit tout au moins rapidement mouillables [146], ou moins adhérentes sont seules entraînées ou mouillées, et la plaque se recouvre alors d'une couche uniforme d'eau, sauf autour des auréoles où il existe une zone non mouillée correspondant bien à la couche d'émission que l'eau ne peut ni éliminer, ni mouiller (1) dans ces conditions.

On peut également mettre en évidence l'existence des couches d'émission gazeuses en déposant sur une même plaque deux gouttes distantes de quelques centimètres. Lorsque les auréoles visibles arrivent dans le voisinage les unes des autres, on constate qu'elles s'incurvent dans les zones qui se font vis-à-vis, indi-

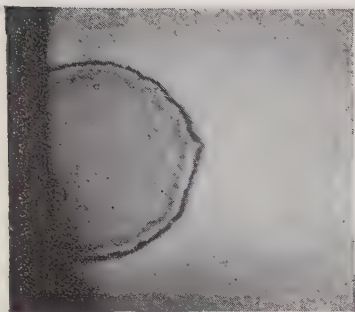
(1) Dans cet essai on remarque que la zone des auréoles étant également formée de molécules orientées n'est pas mouillée non plus, tandis que la masse centrale est mouillée. Nous supposons que les impuretés de l'atmosphère étant polaires, elles se sont fixées à la surface de l'huile en présentant vers l'extérieur leur extrémité hydrophile [comparer 92].

PLANCHE V

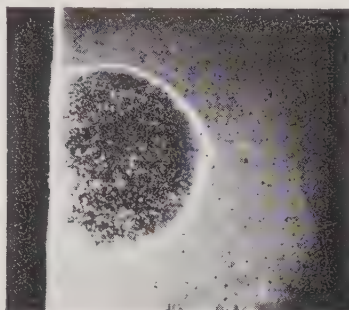
Etallement de l'huile de paraffine après 100 heures

Diamètre initial des gouttes 1/2 mm

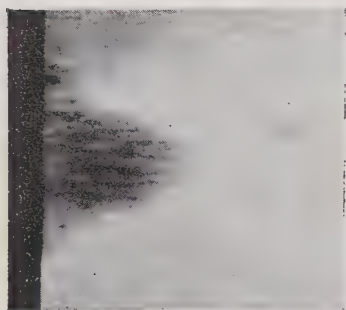
Grossissement 1/4



1. Acier 18/8 poli au feutre



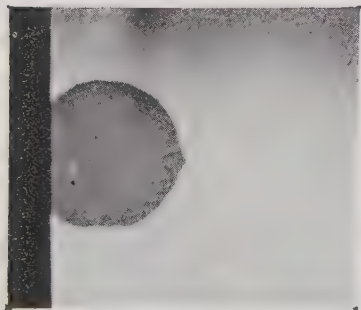
2. Acier 18/8 poli au feutre
Figure du souffle



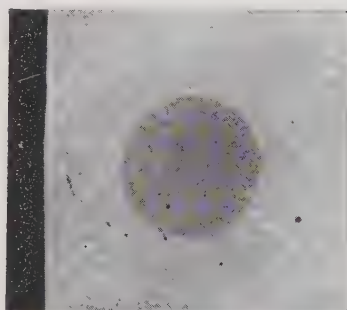
3. Acier 18/8 meulé



4. Acier 18/8 dépoli (toile émeri)



5. Acier 18/8 décapé électrolyti-
quement



6. Zinc décapé profondément
à l'acide

ce de la présence de molécules grasses déjà fixées. Ce phénomène est particulièrement sensible lorsque l'une des deux gouttes est de l'acide oléique, et l'autre de l'huile de paraffine. Ce freinage dans l'étalement est du reste momentané et au bout de quelques jours les auréoles recouvrent toute la zone correspondante (1), ce qui indique que les molécules grasses fixées ne sont pas jointives et ne peuvent pas former une barrière continue mais seulement ralentissent le mouvement avant d'être contour-nées.

3) LIQUIDES VOLATILS.

Les liquides volatils polaires ou non (eau, tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, etc...) s'étaient totalement en masse, et il est impossible, à cause de leur volatilité, de vérifier à l'aide d'une buée de souffle s'il existe une couche d'émission. De plus (2) il se produit un étalement par condensation très important (p. 71) [138], qui masque le phénomène recherché. Il est toutefois légitime de penser que si l'émission existe, elle donne naissance à des couches, orientées ou non, mais surtout peu épaisses par suite du faible encombrement de leurs molécules (3) Elles peuvent donc être facilement recouvertes et absorber ainsi la totalité de la masse, ce qui ne peut se produire avec les molécules longues et dressées des carbures gras (p. 66, 68 et 71).

On pourrait craindre que les auréoles d'émission et notamment les couches gazeuses invisibles à l'œil, qui entourent les gouttes d'huile ou d'acide oléique ne soient dues également à une condensation autour des gouttes. Pour s'en rendre compte, nous avons placé à un millimètre environ au-dessus d'une goutte d'huile ou d'acide oléique en cours d'étalement sur une plaque polie, une deuxième plaque propre parallèle à la première. Au bout d'une semaine par exemple, ni les buées de souffle, ni l'épreuve à l'eau courante n'ont pu montrer sur la partie située au-dessus de la goutte, la formation de plages moins mouillables que le restant de la plaque supérieure, alors que celles-ci sont très nettes sur la plaque portant la goutte.

Avec des liquides polaires volatils (orthodichlorobenzène par exemple), on obtient au contraire des images reproduisant fidèlement la forme de la goutte située en dessous.

(1) Comparer [138].

(2) Leur faible viscosité accélère en outre l'étalement.

(3) Ce qui confirme l'intérêt de la notion de moment d'attraction sur celle de moment électrique (Note (1), p. 66).

Dans les cas des carbures saturés et de l'acide oléique, les auréoles mises en évidence proviennent donc bien uniquement de l'émission moléculaire [comparer 147].

II. — SUPPORTS POLIS NON METALLIQUES.

1) LIQUIDES POLAIRES SUR LE VERRE.

Sur verre nous avons trouvé les mêmes résultats que MÉRIGOUX [48] avec l'acide oléique.

Les liquides polaires (acide oléique, tricrésylphosphate, huiles végétales, s'étalent peu en masse, mais donnent des couches d'émission visibles à l'aide des figures de soufflé.

Sur du verre à réaction alcaline, ces couches seraient orientées, tandis que sur du verre à réaction acide, il n'y aurait plus d'orientation régulière, comme le montre l'allure des figures de soufflé [MERIGOUX 48, page 89].

Cette émission est très favorisée par la présence d'humidité.

On peut donc dire que l'affinité du verre pour un liquide polaire à réaction acide empêche l'étalement par émission moléculaire sauf en présence d'humidité, l'étalement se faisant, dans ce dernier cas, sur la couche d'eau adsorbée par le verre.

2) LIQUIDES NON POLAIRES SUR LE VERRE.

Sur verre nous avons trouvé des résultats analogues à ceux de MÉRIGOUX [48] avec l'huile de paraffine.

Les huiles de paraffine s'étalent en masse en atmosphère sèche, aussi bien sur verre à réaction acide que sur verre à réaction alcaline. Aucune émission moléculaire n'est constatée.

En atmosphère humide l'étalement en masse de l'huile de paraffine ne se produit pas, ce qui est normal si on admet que l'huile est en contact non plus avec le verre, mais avec la couche d'eau adsorbée.

Si l'on dépose de l'huile de paraffine sur une plaque de verre bien nettoyée et flambée pendant quelques minutes, on assiste à un étalement en masse sensible déjà au bout de quelques heures ; si l'on place alors la plaque dans une atmosphère humide, on s'aperçoit, au bout de 24 heures, que la goutte s'est rétractée en laissant à la place qu'elle occupait, une auréole visible à l'aide des figures de soufflé. On peut penser que par flambage prolongé la surface du verre a pris une texture cristalline.

phénomène connu sous le nom de « dévitrification ». Son affinité pour l'eau en est augmentée et la couche d'eau adsorbée arriverait à soulever l'huile primitivement fixée sur le verre, d'où le retrait de la goutte.

3) SURFACES AUTRES QUE LE VERRE.

Sur mica (1), porcelaine, on retrouve les mêmes résultats que sur le verre.

Sur rhodoïd, cellophane, verre d'urée, il en est de même. Toutefois le nettoyage de telle surface est délicat. De plus celles-ci étant très absorbantes [TRILLAT et MOTZ 125] on peut estimer que l'étalement se produit toujours sur une surface d'eau adsorbée [126] sinon même souvent sur une couche grasse difficile à éliminer.

La comparaison avec les métaux polis au feutre montre que les champs d'adhésion de ces derniers sont plus intenses que ceux des surfaces non métalliques. On sait du reste que sur métal (p. 68) même les molécules des carbures saturés sont orientés [94] alors qu'elles ne le sont pas sur le verre. On comprend alors que sur métal poli la goutte ne peut s'étaler en masse sur la couche d'émission orientée, le champ d'adhésion de la partie supérieure de celle-ci étant trop faible. Il y a même retrait si l'étalement est réalisé artificiellement [139].

III. — METAUX NON POLIS

Nous avons comparé l'étalement de divers liquides sur différentes surfaces d'un même métal (acier 18/8 et zinc) :

- a) Polie au feutre,
- b) Polie à l'alumine (métallographiquement),
- c) Polie au feutre puis meulée (fines stries (2) parallèles),
- d) Polie au feutre puis dépolie à l'émeri (fines stries (2) dans tous les sens) ;
- e) Décapée à l'acide,
- f) Décapée électrolytiquement.

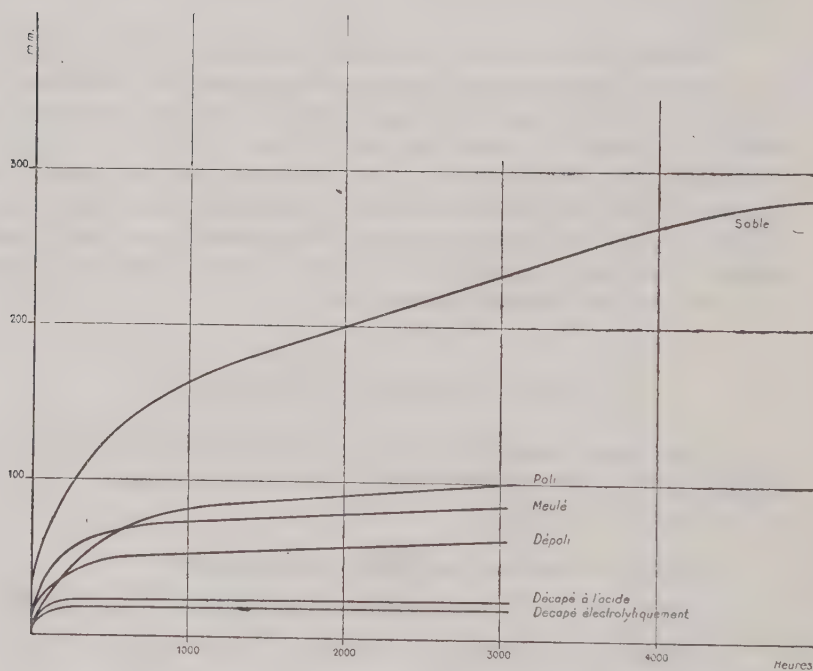
(1) Etant donné la durée des essais, l'influence de l'âge du clivage n'a pu être étudiée [138].

(2) Largeur moyenne $2,10-3$ cm. ; ce qui correspond à un émeri commercial n° 0. (Renvoi N° 7).

DIAGRAMME III

Sablage et décapage

Huile de paraffine à 20-25° sur inox 18/8



1) LIQUIDES NON POLAIRES.

On trouvera sur le diagramme III les principaux résultats que nous résumons ci-après :

Par rapport à la surface polie au feutre, l'étalement en masse est très nettement favorisé sauf sur celle polie à l'alumine

Sur la surface meulée, cet étalement en masse est plus important dans le sens des rayures que perpendiculairement (Photo III, page 100), conformément aux prévisions (p. 21) et aux résultats antérieurs [148]. Mais au bout d'un temps suffisant (6 jours environ) l'émission moléculaire devient prépondérante et précède l'étalement en masse qui, à partir de ce moment, se fait à une vitesse constante analogue à celle mesurée sur métal poli (1). Il en est de même sur métal dépoli. Seul donc l'étalement en masse dépend de la planéité de la surface support.

Par contre, sur métal poli à l'alumine sous l'eau, ou bien décapé à l'acide ou électrolytiquement, l'émission moléculaire ne se produit pas et l'étalement en masse s'arrête très vite (Photos IV, V et VI, page 100).

Sur métal poli à l'alumine à sec, on retrouve le même étalement que sur métal poli au feutre.

On peut donc conclure que le champ d'attraction d'un métal à surface cristalline est beaucoup plus fort que celui du même métal à surface amorphe (couche de BEILBY) ou écroui (2) (meulage, dépolissage).

Ce champ est alors suffisant pour arrêter l'émission moléculaire même des liquides non polaires.

L'influence de l'humidité n'a pas pu être mise en évidence dans le cas de l'acier 18/8 (3). Elle est par contre très nette dans le cas du platine poli puis recuit.

Une plaque de platine est soigneusement polie au feutre. L'étalement se fait normalement par auréoles irisés bien visibles surtout en atmosphère sèche.

(1) Sur métal meulé puis passé quelques instants au feutre (surface rayée mais brillante) les vitesses sont identiques.

(2) On peut supposer que pendant l'écrouissage il y a recristallisation partielle et désordonnée en microcristaux de la couche de BEILBY fondue par le frottement [BOWDEN et HUGHES 119 - FINCH et WHITMORE 149].

(3) La teinte mate de la surface ne permet pas l'observation des figures de soufflé.

La même plaque est ensuite recuite au rouge pendant un temps suffisant (10 à 20 minutes) pour lui redonner une structure cristalline [149] tout en laissant la surface brillante.

En milieu sec (dessicateur à anhydride phosphorique), une goutte d'huile saturée prend une forme d'équilibre sans émission moléculaire sensible (1).

Si on place alors cette plaque en atmosphère humide on constate au bout de quelques jours que l'étalement recommence et se poursuit ensuite à vitesse constante.

Nous avons assisté d'abord à la fixation d'une couche d'eau [103], puis à l'étalement de l'huile sur l'eau adsorbée, lorsque cette couche est suffisamment épaisse pour éloigner l'huile du champ d'attraction du métal. Ceci est à rapprocher des résultats obtenus sur le verre pour l'acide oléique, que nous avons signalé plus haut (page 102) dont l'aspect est le même, bien que la cause soit différente.

Nous n'avons par contre obtenu aucun résultat bien net sur les gros cristaux de zinc qui se forment par galvanisation du fer, probablement par suite de la difficulté d'obtenir ainsi une surface plane homogène d'un cristal unique, même par polissage à l'alumine sous l'eau.

2) LIQUIDES POLAIRES.

Les liquides polaires s'évalent seulement en masse, un peu mieux que sur métal poli, mais ne donnent pas de couches d'émission.

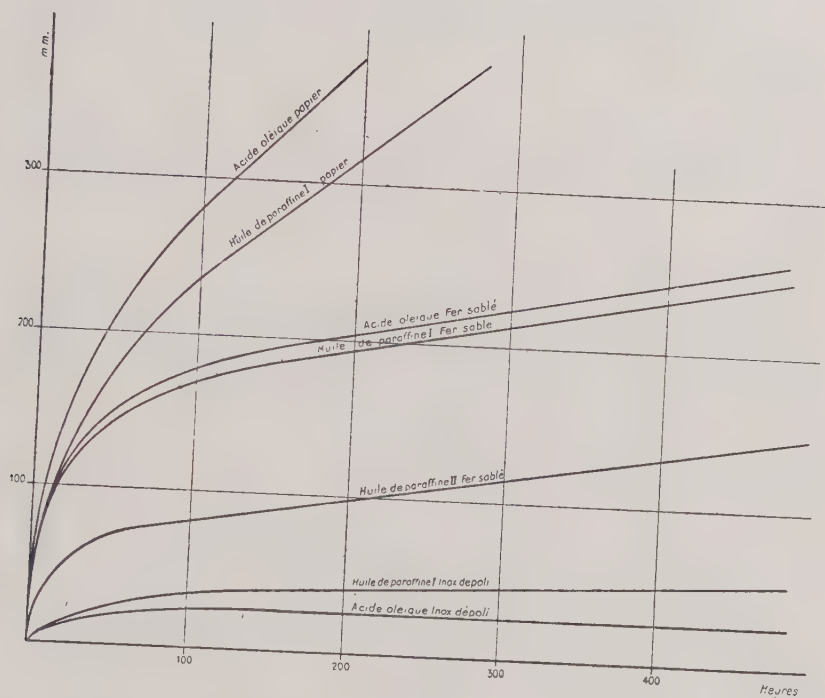
L'étalement en masse est nettement favorisé dans le sens des rayures. Toutefois cet étalement en masse est faible comparé à celui d'un liquide non polaire. L'acide oléique paraît encore plus paresseux que les huiles végétales ou le tricrésylphosphate (affinité plus grande).

L'essai sur platine poli, puis recuit, ne montre aucune différence, en atmosphère sèche ou humide, entre les surfaces amorphes ou cristallines.

On peut donc conclure que même pour un métal amorphe le champ d'adhésion est déjà alors très grand et suffisant pour arrêter l'émission malgré l'influence favorable des rayures sur l'étalement en masse.

(1) Au bout de 600 heures on peut constater une auréole de seulement 1 à 2 millimètres de large, à l'aide des figures de soufflé.

DIAGRAMME IV



IV. — SURFACES SABLEES OU POREUSES.

Sur métal sablé l'étalement en masse est encore plus favorisé par rapport à une surface même dépolie (diagramme III) et l'étalement se produit même pour les liquides polaires.

La texture de la surface sablée nous a fait admettre qu'elle pouvait être considérée comme une surface poreuse à deux dimensions.

Ceci nous a amené à comparer la vitesse d'ascension le long d'une surface métallique sablée et dans des bandes de papier filtre (1). On trouvera les principaux résultats sur le diagramme IV.

On voit que les résultats sont comparables.

On remarque que dans le papier, au bout de 80 heures la vitesse devient constante, ce qui indiquerait que, comme sur métal, l'émission moléculaire précéderait et conditionnerait l'étalement en masse dans les pores. Cette vitesse constante n'avait pas encore été signalée, les recherches antérieures n'ayant pas porté sur un temps suffisant [54].

C'est la viscosité (et par suite aussi la température) qui semble le facteur le plus important [54] (l'huile saturée n° 1 est plus visqueuse que l'acide oléique, diagramme IV).

Les mêmes résultats se retrouvent sur le verre dépoli (à l'acide fluorhydrique ou au jet de sable) ainsi que sur les métaux oxydés [152] ou recouverts de graphite colloïdal [comparez 130-148].

Si on admet que les couches de graphite ou d'oxyde sont homogènes et planes (couches polies) il faut penser que leur champ est plus faible que celui du métal ce qui expliquerait l'étalement des liquides non polaires (voir aussi page 111, supports hétérogènes).

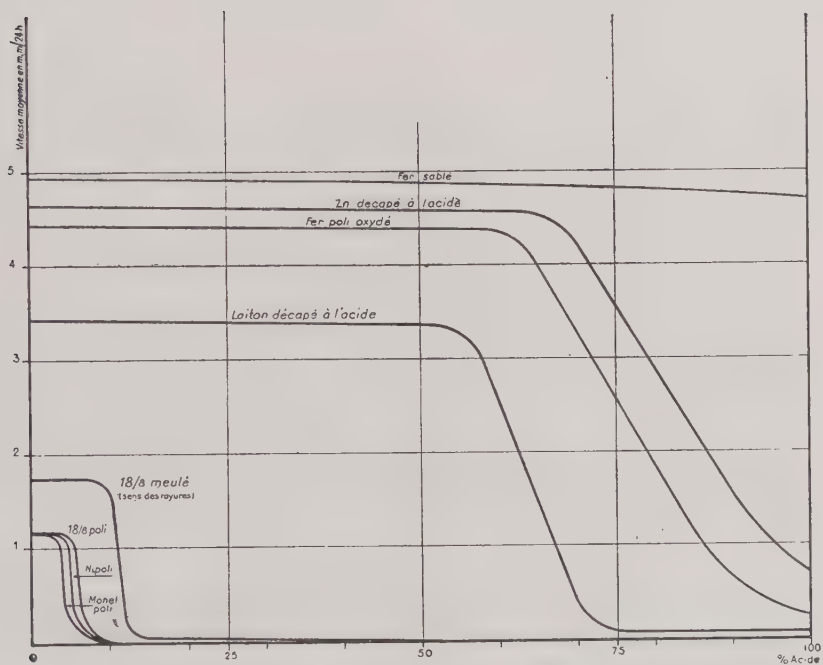
V. — SURFACES METALLISEES.

Nous avons réuni plus loin, dans le paragraphe « *Supports hétérogènes* » les résultats obtenus sur le verre argenté chimiquement ou par projection thermique.

(1) Papier marque DURIEUX n° 3 de 40 cm. de long sur 2 cm. de large, épaisseur 3/10 m/m.

DIAGRAMME V

Mélanges acide oleique - huile de paraffine



VI. — MELANGES DE LIQUIDES POLAIRES ET NON POLAIRES.

Puisque les liquides polaires et non polaires se comportent différemment, il était intéressant d'étudier l'étalement de leurs mélanges (voir page 95).

Nous sommes parti de mélanges connus d'acide oléique et d'huile de paraffine.

1) *Sur métaux polis.*

On constate que les mélanges contenant moins de 2 % d'acide se comportent comme l'huile de paraffine pure et ceux contenant plus de 10 % d'acide, comme l'acide oléique pur. Ceci confirme la formation d'une couche d'adsorption continue d'acide sur le pourtour de la goutte.

Pour des teneurs intermédiaires la vitesse d'étalement diminue lorsque la teneur en acide augmente.

On trouvera sur le diagramme V la vitesse moyenne d'étalement (par 24 heures), en fonction de la teneur en acide pour divers métaux.

Le point correspondant à la diminution brusque de cette vitesse semble dépendre peu du métal (différence dans le polissage, le nettoyage ou l'oxydation).

2) *Sur métaux dépolis, décapés, sablés.*

On constate un étalement en masse important pour des teneurs beaucoup plus élevées en acide. Sur métal sablé tous les mélanges s'étalent (Diagramme V).

Sur métal décapé la teneur limite, à partir de laquelle la vitesse décroît rapidement, (environ 70 % d'acide) dépend du mode de décapage (profondeur des cuvettes, page 89).

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus sur les surfaces oxydées ou graphitées dont la couche superficielle peut jouer le rôle d'une éponge superficielle, et dont l'épaisseur peut également intervenir.

Les mêmes résultats se retrouvent pour les mélanges d'huiles de paraffine et d'huiles végétales, de tricrésylphosphate, etc...

Les mélanges naturels tels que les huiles minérales de pétrole se comportent comme des mélanges à faible teneur en corps polaires (entre 0,1 et 1 %), (p. 96), [comparer 32].

Ces huiles s'étaient très vite sur l'eau, totalement sur métal poli, meulé ou dépoli, et sur verre, très mal sur métal décapé électrolytiquement et très bien sur métal sablé.

Les huiles anthracéniques au contraire se comportent comme des mélanges à forte teneur en composés polaires (environ 60 % (1), comptés en corps de même activité que l'acide oléique). Elles ne s'étaient que faiblement sur métal poli, un peu mieux sur métal dépoli ou décapé à l'acide, très mal sur verre ou sur métal décapé électrolytiquement, mais très largement sur métal sablé et sur l'eau.

La glycérine se comporte comme un liquide polaire et ses solutions aqueuses comme les mélanges ci-dessus, ce qui indique que l'eau se comporterait comme un liquide non polaire (p. 67).

VII. — LIQUIDES VOLATILS.

Bien que son moment électrique ne soit pas nul [154], l'eau se comporte en effet comme un liquide non polaire.

Ses molécules étant de symétrie sphérique et peu volumineuses (2) (p. 67, 68) on constate, sur métal ou sur verre, un étalement total en masse quelle que soit la surface à condition qu'elle soit propre (polie, dépolie, sablée).

Il en est de même pour tous les liquides volatils (3) [138-156] (p. 101). On ne peut, dans ce cas, distinguer entre l'étalement en masse, par émission et par condensation.

Toutefois avec le pétrole, liquide peu volatil de propriétés analogues à celles des huiles minérales, on peut sur métal poli observer déjà des auréoles d'émission, comme sur l'eau.

VIII. — SUPPORTS HETEROGENES.

Nous avons déjà indiqué que les surfaces hétérogènes : oxydées, graphitées favorisaient l'étalement en masse comme les surfaces sablées (note (1), p. 84) et que l'on pouvait les comparer à une éponge superficielle.

(1) Ce chiffre varie avec le degré de raffinage.

(2) Le diamètre des molécules ($1,8 \cdot 10^{-8}$ cm. [155] est inférieur à l'épaisseur des champs d'adhésion.

(3) Ce sont également des liquides très fluides.

Cette influence se retrouve sur les surfaces de verre argente chimiquement (épaisseur d'argent 100 m μ) dont voici le comportement.

1) *Huile de paraffine.*

Après un étalement en masse comparable à celui constaté sur un métal massif, on remarque une légère auréole plus sombre que le restant de la surface, nettement visible en lumière réfléchie, grandissant avec une vitesse constante analogue à celle mesurée sur verre et que les figures de soufflé mettent bien en évidence.

On sait que l'argent déposé sur verre est cristallin, mais ses particules ne sont pas jointives (couches transparentes). Celles-ci empêchent donc l'étalement en masse dès qu'elles ne sont plus entièrement recouvertes par l'huile, mais n'arrêtent pas l'émission moléculaire qui les contourne facilement.

Ceci est confirmé par le fait qu'avec des couches beaucoup plus épaisses, à particules jointives (non transparentes) l'étalement est identique à celui constaté sur l'argent massif décapé et recuit (surfaces cristallines) où sur métal argenté électrolytiquement. Il n'y a plus d'auréoles d'émission, mais seulement un léger étalement en masse.

2) *Acide oléique.*

Au bout de 30 heures environ, on remarque que l'argent s'est dissous en partie dans la goutte d'acide qui s'est très légèrement affaissée, puis apparaît une tache sombre allant en s'éclaircissant et s'entourant elle-même d'une zone plus claire.

On est en droit de penser que la tache sombre correspond à la couche d'émission de l'acide oléique sur le verre humide (dont l'acide est plus ou moins saturé d'oléate d'argent) et que la zone claire correspondrait à la zone où les molécules d'acide oléique ne sont pas jointives (couche gazeuse, page 97) qui serait ainsi rendue visible par suite de l'attaque des particules d'argent qui gonflent et changent de pouvoir réflecteur.

3) *Surfaces métallisées par projection thermique ou cathodique (1).*

Les surfaces de verre recouvertes d'argent projeté thermiquement ou cathodiquement dans le vide, sont beaucoup plus

(1) Préparées par M. P. COTTON, assistant à la Faculté des Sciences de Marseille.

actives que les couches de même épaisseur obtenues par voie chimique, probablement parce qu'elles ne sont recouvertes d'aucune couche d'adsorption. C'est ainsi que l'huile de paraffine s'étale par émission moléculaire avec une vitesse de quelques centimètres par jour, la masse de la goutte s'étalant elle-même avec une vitesse presque égale.

Ces faits confirment que les couches obtenues sont formées par un assemblage de particules non jointives (1) comme le montre du reste l'examen au microscope électronique [91].

Il faut rapprocher de ces surfaces métallisées, celles obtenues en mettant une surface de verre dans l'atmosphère surmontant une cuve de mercure. Il se produit alors une couche d'adsorption de mercure (2) extrêmement fine, absolument impossible à mettre en évidence par une méthode optique simple, mais suffisante pour exagérer énormément l'étalement d'une goutte d'huile de paraffine comme le font les couches d'argent très fines ci-dessus.

Il semble qu'il existe une épaisseur critique de la couche métallique jusqu'à laquelle la vitesse d'étalement croît, et au-dessus de laquelle la vitesse décroît pour atteindre la vitesse d'étalement sur métal massif.

4) *Autres surfaces hétérogènes.*

On obtient des surfaces hétérogènes à particules cristallines ou non, en enduisant un support solide avec une gelée de bentonite (ou même une suspension dans l'eau de kieselguhr, de carbonate de calcium ou autre poudre fine). Un lavage à l'eau (sans frotter), puis un séchage, donnent une surface recouverte d'une mince couche hétérogène dont le comportement est exactement le même que celui d'une surface sablée.

IX. — SUPPORTS LIQUIDES VISQUEUX.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'étalement sur des liquides très visqueux qui semblent intermédiaires entre les liquides et les solides.

(1) Ces particules ultra-microscopiques agiraient sur l'émission moléculaire d'une façon analogue à l'action d'une surface sablée sur l'étalement en masse.

(2) De telles surfaces existent dans tous les appareils comportant du mercure (trompe à mercure par exemple).

Nous avons utilisé la glycérine et des solutions de plus en plus concentrées de gélatine dans l'eau, ainsi que des couches d'eau adsorbées sur des surfaces solides (1) (cellophane).

Dans tous les cas les huiles de paraffine et les liquides non polaires s'étalent faiblement en masse comme sur le verre en atmosphère humide.

L'acide oléique et les liquides polaires s'étalent avec une vitesse variant en sens inverse de la viscosité du support. On trouve ainsi tous les stades intermédiaires entre « l'explosion à deux dimensions » sur l'eau pure et le cheminement lent sur le verre, avec l'apparition d'auréoles irisées caractéristiques des couches minces et, sur les couches d'eau fines recouvrant une surface polie, la formation d'un bourrelet brillant [anneau de LABROUSTE 140] se déplaçant à vitesse constante.

Du point de vue de l'étalement on peut donc bien considérer les surfaces amorphes comme étant des liquides immobilisés de viscosité infinie.

RESUME.

De l'ensemble des faits ci-avant, on peut dire que les gouttes de liquides non polaires s'étalent sur un métal solide, d'abord en masse, puis par émission moléculaire, tandis que les liquides polaires ne s'étalent qu'en masse.

Sur les métaux polis l'étalement en masse est réduit au minimum tandis que sur les métaux décapés, dépolis ou mieux encore striés ou sablés, l'étalement en masse devient prépondérant et la totalité de la goutte peut envahir le support.

La présence d'humidité favorise l'étalement uniquement des liquides polaires et contrarie l'étalement des liquides non polaires.

La présence d'impuretés superficielles freine l'étalement si elles sont sans affinité pour le liquide (surfaces grasses), elles le favorisent dans le cas contraire (surfaces hétérogènes).

Les mélanges de liquides polaires et non polaires se comportent différemment suivant leur composition. Sur métaux polis, une faible teneur en corps polaire suffit à arrêter l'étalement, tandis que sur métal sablé tous les mélanges s'étalent en masse.

(1) On sait que de telles couches possèdent des viscosités superficielles très grandes dépendant de leur épaisseur [135 - 138, p. 567 - 157].

Sur supports solides, autres que les métaux, les mêmes phénomènes se retrouvent, mais à un degré moindre dépendant essentiellement de l'affinité du liquide pour le support.

Sur tous les supports solides l'affinité du liquide est plus grande pour une surface cristalline que pour la même surface amorphe. Sur un support liquide l'affinité des liquides polaires amène la formation d'une double couche électrique d'où leur étalement très rapide dépendant de la viscosité du support, tandis que les liquides non polaires s'étalent comme sur un support solide de même affinité. Une très faible teneur en corps polaire suffit à provoquer l'étalement d'un liquide non polaire sur l'eau.

Comme la polarité d'un liquide varie dans le même sens que son affinité (1) pour les supports solides ou liquides utilisés, on peut dire que dans tous les cas l'étalement dépend bien de son affinité pour le support, c'est-à-dire du sens et de l'intensité de son champ de forces interfacial.

D'autre part, l'étalement dépend également de l'intensité de l'agitation thermique des molécules du liquide, c'est-à-dire de la température et croît avec elle.

Nous avons résumé dans les tableaux I et II suivants (pages 116 et 117), les principaux résultats expérimentaux qualitatifs et quantitatifs obtenus.

(1) La polarité d'une molécule n'est qu'un aspect de la propriété plus générale de l'affinité (voir moment d'attraction, note (2), p. 66), mais jusqu'à présent elle est encore seule étudiée et surtout susceptible de mesure.

TABLEAU N° 1 RESUMANT

Support	Atmosphère	Liquides non polai
LIQUIDE	—	en masse seulement ble
VISQUEUX	—	en masse : faible par émission : croît la viscosité du sup
SOLIDE		
Non métallique		
Amorphe	Sèche	en masse : faible par émission : nul
	Humide	en masse : très faible par émission : nul
Cristallin	Sèche	en masse : très faible par émission : nul
	Humide	en masse : très faible par émission : nul
Métallique		
Poli	Sèche	en masse : favorisé par émission : favor
	Humide	en masse : favorisé par émission : un p vorisé
Cristallin	Sèche	en masse : faible par émission : nul
	Humide	en masse : faible par émission : favor
Dépoli	Sèche	en masse : très favor par émission : favor
	Humide	en masse : très favor par émission : favor
Hétérogène	—	en masse : favorisé par émission : dépe support

MODES D'ETALEMENT DES LIQUIDES

Liquides polaires	Mélanges de liquides non polaires et de corps polaires
rapide et total	Très favorisé pour de faibles teneurs en corps polaires (1/1000 par exemple).
Varie en sens inverse de la viscosité du support	Varie en sens inverse de la viscosité du support, même pour de faibles teneurs.
masse : faible	en masse : faible
émission : faible	par émission : très faible
masse : faible	en masse : faible
émission : favorisé	par émission : favorisé
masse : très faible	en masse : très faible
émission : faible	par émission : faible
masse : faible	en masse : très faible
émission : un peu favorisé	par émission : faible
masse : faible	Se comportent comme :
émission : très faible	
masse : faible	les liquides non polaires pour des teneurs inférieures à 2 % (1)
émission : nul	
masse : très faible	les liquides polaires pour des teneurs supérieures à 10 % (1)
émission : nul	
masse : très faible	
émission : très faible	
masse : favorisé	
émission : nul	
masse : favorisé	en masse : très favorisé
émission : très faible	
masse : favorisé	par émission : favorisé
émission : faible	

) Pour les mélanges huile de paraffine et acide oléique.

TABLEAU N° II

VITESSE MOYENNE D'ETALEMENT DES LIQUIDES

Les chiffres ci-dessous se rapportant à la vitesse moyenne d'avancement du front des auréoles d'émission, ou de la masse de la goutte lorsqu'il n'y a pas d'émission moléculaire, au bout d'un temps suffisant pour qu'elle soit devenue constante (quelques centaines d'heures par exemple). Ils sont exprimés en millimètres par 24 heures.

I. — HUILES DE PARAFFINE (1)

Sur l'eau	Huile I à 20-25°	0
Sur verre sec	Huile I à 20-25°	0,25
Sur métal poli à 20-25°, atmosphère sèche		
	Huile I	0,75
	Huile II	0,72
	Huile III	0,80
à 10-11°	Huile I	0,40
	Huile II	0,32
à 50-55°	Huile I	1,08

Huile I à 23-25° :

Sur Inox 18/8 : sablé	6,5
poli	0,75
meulé	0,37
dépoli	0,37
décapé	0
Sur fer sablé	4,9
Sur papier	18,5

Huile II à 23-25° :

Sur fer sablé	4,4
Sur papier	14,3

II. — ACIDE OLEIQUE à 20-25° (1)

Sur l'eau (voir 31 bis)	250/seconde
Sur verre Pyrex, atmosphère humide	0,21/24 heures
atmosphère sèche	0,12
Sur métal sablé	4,6
poli	0
meulé	0
décapé	0
Sur papier	23,5

(1) Voir caractéristiques, page 79.

FIDELITE DES MESURES.

Sur un même support les mêmes expériences refaites plusieurs fois de suite dans les mêmes conditions donnent des chiffres ne variant que de 2 à 4 % seulement.

Sur des supports différents, préparés dans les mêmes conditions de polissage et de nettoyage, les chiffres obtenus sont un peu plus variables (en moyenne 5 à 8 %) sans atteindre 10 % en général. Ces différences doivent provenir du polissage, qu'il est difficile de réaliser identiquement sur plusieurs plaques, surtout sur des métaux relativement durs comme l'acier 18/8.

TROISIÈME PARTIE

CONCLUSIONS

Au cours du présent travail, ayant pour but de rechercher le mécanisme de l'étalement des liquides sur les supports solides, et notamment sur les métaux, nous avons montré que les données de la physique classique (théorie de la capillarité), conduisaient à des conclusions correctes pour l'observation des phénomènes d'équilibre des gouttes, pour lesquels nous nous sommes efforcé de généraliser les calculs antérieurs, autant que le permettent nos connaissances mathématiques actuelles. Mais elles sont insuffisantes dans l'étude détaillée du mouvement des gouttes en cours d'étalement.

Seule la notion du *champ de forces superficiel* permet, en faisant intervenir l'agitation thermique, de donner une image satisfaisante du mécanisme de l'étalement.

Nous avons essayé de préciser cette théorie du champ de forces superficiel et d'en faire une étude simplifiée.

Nos recherches expérimentales ont entièrement confirmé les déductions tirées de nos recherches théoriques et permettent de tirer les conclusions suivantes :

Il y a deux modes d'étalement.

— *L'étalement en masse* correspondant aux phénomènes examinés par la théorie de la capillarité.

— *L'étalement par émission moléculaire*, comparable à une évaporation à deux dimensions et qui dépend essentiellement de la valeur et du sens des champs de forces superficiels et interfaciaux aux sommets des angles de contact.

On peut dire que le champ d'adhésion des solides cristallins est plus intense que celui des solides amorphes qui se comportent comme des liquides immobilisés.

De plus, le champ d'adhésion des métaux est plus intense que celui des corps non métalliques.

Ceci, du reste, concorde bien avec d'autres résultats antérieurs concernant l'activité des surfaces cristallines, de verre ou métalliques [38-138-158-159-160], l'adhérence plus grande sur les surfaces décapées ou sablées (1) que sur surfaces polies [161], la diminution du coefficient de frottement par le polissage [159-163], la diffusion dans les métaux amorphes et cristallins [164].

On a pu remarquer aussi que, bien que sa molécule soit polaire, l'eau se comporte au cours de l'étalement comme un liquide non polaire, par suite de son très faible encombrement moléculaire.

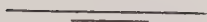
On peut également conclure que l'épaisseur pratique des champs interfaciaux des liquides étudiés, en présence d'un métal est supérieure au diamètre d'une molécule d'eau ($1,8 \cdot 10^{-8}$ cm.) [155] et probablement inférieure à la longueur d'une molécule de carbure gras en C^{18} ($23 \cdot 10^{-8}$ cm. [165]). Elle serait un peu plus forte que l'épaisseur des champs superficiels des liquides. Pour les autres surfaces, cette épaisseur varie avec l'affinité, mais doit être du même ordre de grandeur.

On ne peut pas encore actuellement chiffrer exactement la valeur de l'intensité maximum des champs. On peut espérer pouvoir la déterminer ultérieurement, cette valeur devant varier de zéro à des chiffres très élevés (cas des combinaisons chimiques), ce qui permettra alors vraiment de faire une étude complète de l'affinité entre molécules.

Tous ces résultats confirment l'intérêt que présente la notion générale du *champ de forces superficiel* et sa fécondité, puisqu'elle permet d'expliquer de façon satisfaisante le mécanisme de nombreux phénomènes différents et de les relier entre eux, et aussi parce qu'elle permet de prévoir l'allure de ces phénomènes et de concevoir de nouvelles expériences destinées à en vérifier les déductions théoriques [166]. Elle est de plus susceptible d'applications pratiques importantes, notamment dans la technique du graissage à l'aide d'huiles lubrifiantes, lors de l'application des peintures et vernis, dans l'étude des détersifs et des produits mouillants et d'une façon générale, chaque fois qu'un

(1) L'augmentation de l'adhérence ne provient pas seulement de l'augmentation de la surface de contact après sablage, mais surtout de l'augmentation du champ de la surface cristalline ainsi mise à nu.

liquide vient en contact avec une surface quelconque. Elle peut permettre également, en examinant le comportement de gouttes de liquides connus déposées sur des surfaces métalliques à étudier, d'avoir une idée assez précise de l'état de surface de ces dernière [168] (1).



(1) Nous renvoyons le lecteur aux intéressants travaux que Pierre COTTON a poursuivi à nos côtés et postérieurement. Cet auteur a pu en effet obtenir effectivement des renseignements sur la nature des surfaces métalliques obtenues par projection d'après le comportement de gouttes de liquides polaires ou non, déposées sur elles [170].

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

Renvois Bibliographiques

Les abréviations utilisées sont celles adoptées par l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée. Pour les périodiques le premier nombre indique le numéro du Tome, le second (entre parenthèses) l'année, et le dernier la page.

1. — THEORIE DE LA CAPILLARITE, dans :

- H. POINCARÉ. Capillarité (Cours de Physique mathématique). Paris (1895).
H. BOUASSE. Capillarité, Phénomènes superficiels. Paris (1924).
J. DUCLAUX, Capillarité, A. S. I. 128 (Chapitre IV du Traité de Chimie Physique). Paris (1934).
H. FREUNDLICH. Kapillarchemie. Leipzig (1930).
G. BAKKER. Kapillarität und Oberflächenspannung (1928).
MINKOWSKY. Enzyklopédie der Mathem. Wissenschaft, 9 (1907), 558.
AUERBACH. Handbuch der Physikal. und Techn. Mechanik. VII. (1928), 1.
A. GYEMANT. Handbuch der Physik VII (1927), 343.
G. BAKKER. Handbuch der Experim. Physik 6 (1928), 1.
J. C. MAXWELL. Encyclopedia Britannica, 9^{me} édit. (1875), 65.
O. D. CHWOLSON. Traité de Physique. Tome 1, Paris (1938).
YOUNG. Phil. Trans. 1 (1805), 65 et Trans. Proc. Roy. Soc. 95 (1805), 65.
G. BRUHAT. Mécanique Physique, Paris (1934), 463.
W. D HARKINS, in BOGUE. Traité de chimie colloïdale. Trad. Barbaudy, Paris (1928).
F. G. CHAMPION et N. DAVY. Properties of Matter. Londres (1936), 99.

2. — VARIATIONS DE LA TENSION SUPERFICIELLE AVEC LA TEMPERATURE :

- H. FREUNDLICH, Handbuch der Phys. und. Techn. méchanik VII (1928), 171.
J.-L.-R. MORGAN. J. Am. Chem. Soc. 37 (1915), 1.461 et 39 (1917), 2.264.
LORENTZ et HEIZ. Zeit Anorg. Chem. 120 (1922), 320.
JAEGER. Sitzungber. Kais. Akad. Wissen, 100 (1891), 245 et 493. 101 (1892), 158 et 954.

3. — RELATION ENTRE LA TENSION SUPERFICIELLE, LE POIDS MOLECULAIRE ET LA TEMPERATURE (PARACHOR) :
- R.-V. EOTVOS. Wied. Ann. 27 (1886), 448.
RAMSAY et SHIELDS. Zeits. Phys. Chem. 12 (1893), 433 et Phil. Trans. A. (1893), 647.
SUGDEN. J. Chem. Soc. 125 (1924), 1.177, 127 (1925), 1.525, 1.868 et 2.517, 121 (1922), 858 et Trans. Farad. Soc., 22 (1926), 486.
DURAND et LAUTIER. B.S.C. 4 (1937), 72.
BODGAN. J. Chim. Phys. 30 (1933), 625.
FOWLER. Physica 5 (1938), 39.
FERGUSON. Nature 125 (1930), 597.
4. — RAYON D'ACTIVITE MOLECULAIRE :
- H. BOUASSE. [1], p. 341.
H. DEVAUX. Bull. Sté Fse Phys. 55 (1914), 3 et 7.
RUCKER. J. Chem. Soc. (1888), 222.
RAMAN et RAMDAS. Phil. Mag. VII. 3 (1927), 220.
AUERBACH. [1], p. 165.
CH. MAURIN. Les états physiques de la matière, Paris (1910).
5. — IRREALITE D'UNE MEMBRANE SUPERFICIELLE TENDUE :
- H. BOUASSE. [1], p. 22-23.
6. — FORMULE DE LAPLACE :
- LAPLACE. Supplément au livre X du Traité de mécanique céleste. Paris (1806).
— Supplément à la théorie de l'action capillaire. Paris (1807).
7. — GAUSS. Commentarii. soc. reg. Gottingen, 7 (1830). OEuvres t. V. (1830), 29.
8. — W. D. HARKINS. Proc. Nat. Acad. of U.S.A. 5 (1919), 562.
W. D. HARKINS in : BOGUE. Traité de Chimie Colloïdale. Trad. Barbaudy. Paris (1928), 137 et 142.
9. — DUPRÉ. Théorie mécanique de la chaleur. Paris (1869), 69. Ann. Phys. et chim. IV. 7 (1866), 247.
LORD RAYLEIGH. Phil. Mag. V. 30 (1890), 386, 461.
10. — ETALEMENT SUR LES LIQUIDES :
- MARANGONI. Pogg. Ann. 143 (1871), 336.
H. DEVAUX. P.V. Soc. Scient. Bordeaux, 3 décembre 1909, 9.
H. POINCARÉ. [1], p. 141.
P. AUERBACH. [1], p. 77.
11. — F. NEUMANN. Vorlesung über Kapillarität. Chap. 6, paragraphe 1.
MARANGONI. Pogg. Ann. 143 (1871), 336.

12. — EQUILIBRE SUR UN LIQUIDE :

H. POINCARÉ. [1], page 135.

W. B. HARDY. Proc. Roy. Soc. 86 A (1912), 610, 88 (1913), 313.

13. — COUCHES MONOMOLECULAIRES SUR L'EAU :

LORD RAYLEIGH. Phil. Mag. 30 (1890), 386 et 461.

Scientific Papers, vol. 3, 383, 347. Vol. 4, 415.

W. B. HARDY. [12].

A. MARCELLIN. Ann. Phys. 4 (1925), 459. Jour. Chim. Phys. 23 (1925), 556.

A. MARCELLIN. Solutions superficielles. Paris (1931).

D. G. DERVICHIAN. J. Chimie Phys. 35 (1938), 114.

D. G. DERVICHIAN. Thèse. Paris 1936. J. Phys. Rad. 10 (1939), 333 et 375.

N. K. ADAMS. The Physics and chemistry of Surfaces. Londres (1930).

H. LABROUSTE. Thèse, Paris (1920). Ann. de Phys. 14 (1920), 164. C.R. 158 (1914), 627.

H. DEVAUX. J. Phys. Rad. 2 (1931), 237 et [25].

R. K. SCHOFIELD et E. K. RIDEAL. Proc. Roy. Soc. A. 109 (1925), 57.

MARCELLIN. Thèse. Paris (1913). Ann. Phys. Chim. 1 (1914), 19.

LORD RAYLEIGH. Proc. Roy. Soc. 47 (1890), 364. Phil. Mag. 48 (1899), 321.

A. POCKELS. Phys. Zeit. S. (1916), 142. Nat. 43 (1891), 437 et 50. (1894), 223.

P. WOOG. C. R. 174 (1922), 162.

P. COLLET. C. R. 174 (1922), 544. J. Phys. Rad. 3 (1922), 128.

R. S. BURDON. Proc. Phys. Soc. 38 (1926), 148.

I. LANGMUIR. J. Am. Chem. Soc. 39 (1917), 1848.

M. MATHIEU. Corps gras, Savons. 1 (1943), 168.

J. PERRIN. J. Chim. Phys. 11 (1913), 409.

14. — COUCHES MONOMOLECULAIRES SUR LE MERCURE :

A. MARCELLIN. Solutions superficielles. Paris (1931).

E. FAHIR. Thèse Paris (1930). J. Chim. Phys. 27 (1930), 471 et 587.

R. S. BURDON. Proc. Phys. Soc. 38 (1926), 148. Trans. Far. Soc. 23 (1927).

H. DEVAUX. J. Phys. 2 (1912), 699.

K. T. FISCHER. Inaug. Dissert. Juin 1896. Munich (1897).

F. MÖLL. Zeit. Phys. Chem. 136 (1928), 183.

ALLEN et BURDON. Trans. Far. Soc. 33 (1933), 1531.

15. — COUCHE D'ABSORPTION DES SOLUTIONS. RELATIONS DE GIBBS :
- J. W. GIBBS. Thermodynamische Studien (1892), 277.
MILNER. Phil. Mag. (6), 13 (1907), 96.
J. DUCLAUX. *Capillarité* [1], 38.
R. DUBRISAY. Phénomènes colloïdaux. Collect. Armand COLIN, n° 185 (1936), 15.
H. FREUNDLICH. Kapillarchemie. Leipzig (1930).
A. C. LUNN. J. Am. Chem. Soc. 41 (1919), 986.
H. FREUNDLICH. In : Handbuch der physikalischen und technischen mechanik. band VII (1928), 169.
LEVIS. Chimie physique, Paris 1920, 388.
CH. BOUHET. Thèse. Paris (1930).
SZYKOWSKI. Zeit. Phys. Chem. 64 (1908), 385.
- 15 bis. — F. SCHMIDT. Annalen der Physik 39 (1912), 1.108.
16. — I. LANGMUIR. J. Am. Chem. Soc. 39 (1917), 1848 et 1858, 38 (1916), 221 et 40 (1916), 1361. Metall. and chemical Engineering 15 (1916), 468.
17. — W. HARKINS. J. Am. Chem. Soc. 39 (1917), 354, 541 (avec BROWN, CLARK et DAVIES), 41 (1919), 970, 42 (1920), 700, 43 (1921), 35, 44 (1922), 2.665.
N. K. ADAM. Proc. Roy. Soc. 99 (1921), 36, 100 (1922), 452, 101 (1922), 516.
N. K. ADAM. Proc. Roy. Soc. 99 (1921), 36, 100 (1922), 452, 101
18. — HARDY. Proc. Roy. Soc. 86 a (1912), 610, 88 (1913), 313, voir aussi :
GOUY. C. R. 146 (1908), 614.
A. COTTON. Les progrès de la Science physique. GAUTHIERS VILLARS, Paris, 1914, page 200.
19. — A. CARY et E. K. RIDEAL. Proc. Roy. Soc. 109 A (1925), 301.
KYOSO ARIYAMA. J. of Phys. Chem. 41 (1937), 1.139.
CARRIERE. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 43 (1924), 283.
20. — H. DEVAUX. Sur les phénomènes de mouillabilité. A.S.I. n° 932. Paris (1942), 37.
H. DEVAUX. P.V. Soc. Sc. Phys. Bordeaux, Nov. 1903. Déc. 1903, Journ. Phys. 3 (1904), 450.
J. PERRIN. Ann. de Phys. 10 (1918), 160.
J. S. TRILLAT. Ann. de Phys. VI (1926), 5.
WELLS. Ann. de Phys. 16 (1921), 103.
21. — H. DEVAUX. J. Phys. Rad. 4 (1923), 184, 3.
G. FRIEDEL. Ann. de Phys. IX, 18 (1922), 273.
J. J. TRILLAT. La polarisation des molécules. Centre de Documentation technique, Conférence n° 239. Paris (1936).
LECONTE du NOUY. Equilibre superficiel des solutions superficielles, Paris (1929).
P. WOOG. Contribution à l'étude du graissage. (Paris, 1926), 70.

- J. J. TRILLAT et R. VAILLE. C. R. 202 (1936) 2.134, 203 (1936), 150 et Journ. Chim. Phys. 33 (1936), 742.
- J. J. TRILLAT et LEPRINCE RINGUET. C. R. 196 (1933) 1.214 et Pub. Min-Air n° 52 (1934).
- N. K. ADAM. Proc. Roy. Soc. A. 101 (1922) 452 et 516, 99 (1921) 336.
- A. MARCELLIN. [13].
- BOUHET. Thèse Paris 1930. Journ. Phys. (1929). 1.173.
- L. DENARD. Journ. Chim. Phys. 36 (1939). 210.
22. — F. DUPRÉ LATOUR. Le polymorphisme des acides gras. A. S. I. n° 424 (1936). Thèse Paris (1932).
- J. THIBAUD et F. DUPRÉ LATOUR. C. R. 190 (1930) 945 et 191 (1930) 200. Journ. Phys. Rad. (1937). 125.
23. — POLARITE DES ATOMES ET MOLECULES :
- J. ERRERA. Le moment électrique en chimie et en physique A. S. I. nos 220 et 221 (1935).
- J. J. TRILLAT. La polarisation des molécules (20).
- P. DEBYE. Phys. Zeits. 13 (1912) 97.
- MARK. Allgemeine Grundlagen der hochpolymeren chemie. Leipzig (1940).
24. — DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE.
- R. V. HELMOLTZ. Ann. der Phys. und Chemie 7 (1879). 337.
- J. PERRIN. Journ. Chim. Phys. 2 (1904), 601 et 3 (1905), 50.
- P. DEBYE. Phys. Zeitsch. 21 (1920) 178. 22 (1921) 302.
- D. G. DERVICHIAN. Thèse Paris (1936), pages 13 et 31 à 36.
- FREUNDLICH. Kapillarchemie 2 (1932). Leipzig.
- FRUMKINE. Couches doubles. Electro-capillarité. Surtension. Paris 1936.
- FRENKEL. Voir [93].
25. — D. G. DERVICHIAN. Thèse. Paris (1936).
- F. MICHAUD. Journ. Chim. Phys. 36 (1939) 23.
26. — H. DEVAUX. Jour. Phys. 2 (1912). 699.
- PATRICK et LAND. Journ. Phys. Chem. 38 (1934) 1.201.
- F. MICHAUD. C. R. 168. (1919) 1.155.
- PATRICK et KEMPER. Journ. Phys. Chem. 42 (1938) 369.
- Lord RAYLEIGH. Phil. Mag. 48. (1899) 331.
- REINOLD et RUCKER. Phil. Trans. 2 (1886). 627 et 680.
27. — A. MARCELLIN. Journ. Chim. Phys. 22 (1925) 319.
28. — H. DEVAUX. P. V. Soc. sc. Bordeaux. Nov. et Déc. 1903.
29. — R. DELAPLACE. Journ. Phys. 9 (1928) 111.
- A. MARCELLIN. Ann. Phys. X. 4 (1925) 459 et Journ. Chim. Phys. 23 (1926). 556.
- E. FAHIR. [14] et C. R. 188 (1929), 1.284 et 1.667. 189 (1929), 239.
- ADAM et JESSOP. Proc. Roy. Soc. 110 (1926) 423, 112 (1926) 362.
- A. MARCELLIN. C. R. 189 (1929), 236.

- J. GUASTALLA. C. R. 189 (1929), 241.
TRAUBE. Lieb. Ann. 265 (1891), 27.
I. LANGMUIR. Journ. Am. Chem. Soc. 39 (1917) 1848.
KOBOSSEV et GOLDFELD. J. chim. phys. russe 10 (1933) 261.
30. — E. K. RIDEAL et R. K. SCHOFIELD. Proc. Roy. Soc. 109 (1925) 57, 301, 318 et 331.
W. HARKINS. Zeits Phys. Chem. 139 (1928), 647.
D.G. DERVICHIAN, Thèse Paris (1936).
31. — TENSION LINEAIRE :
D. TALMUD, B. TALMUD et S. BRESSLER. J. Chim. phys. russe. 4 (1933) 136 et 854, et Zeit. Phys. Chem. 156 (1931) 237 - 162. A (1933) 91.
SAAL et BOOT. Physica 3 (1936) 1099.
32. — VITESSE D'ETALEMENT SUR L'EAU :
BRINKMANN. Biochem. Zeit. 139 (1923) 258.
P. WOOG. C. R. 174 (1926) 162 et Thèse Paris (1926) 85.
E. LANDT et M. VOLMER. Zeit. Phys. Chem. 122 (1925). 398.
MARANGONI. Pogg. Ann. 143 (1877). 377.
A. CARY et E.K. RIDEAL. Proc. Roy. Soc. A. 109 (1925) 301.
VON GUTTENBERG. Zeit. Phys. 118 (1941). 22.
MARCELLIN. J. Chim. Phys. 12 (1914) 160.
33. — VITESSE D'ETALEMENT SUR LES SOLUTIONS AQUEU-
SES :
W. B. HARDY. Proc. Roy. Soc. A. 86 (1912) 610-88 (1913) 313.
LABROUSTE. Thèse Paris (1920). Ann. de Phys. 14 (1920) 164.
FOSTER, FORD et WILSON. Journ. Phys. Chem. 42 (1938) 1051.
MAC BAIN, FORD et WILSON. Koll. Zeit. 78 (1937) 1.
34. — VITESSE D'ETALEMENT SUR LE MERCURE.
BURDON, FULLER et GIBSON. Trans. Far. Soc. 33 (1937) 1528.
FAHIR. Thèse Paris (1930). J. Chim. Phys. 27 (1930) 471 et 587.
F. MOLL. Zeit. Chem. 136 (1928) 183.
35. — BARILLON et P. WOOG. Ann. Comb. Liq. (1931) 617 et (1938) 223.
36. — BURDON, FULLER et GIBSON. [39].
P. WOOG. [20], p. 91.
37. — BRINKMANN. Biochem. Zeit. 139 (1923) 258.
38. — J. H. MATHEW et A. STAMM. J. Ann. Chem. Soc. 46 (1924) 1071.
BOUTARIC et BERTHIER. Journ. Chim. Phys. 36 (1939) 1.
R. MERIGOUX et AUBRY. Journ. Chim. Phys. 36 (1939) 221.
J. J. TRILLAT et LEPRINCE RINGUET. [20].
WEISS et VELLINGER. Ann. des comb. liq. (1929).
WEISS et VELLINGER. C. R. 188 (1929), 901 et 1039.

- J. J. TRILLAT et VAILLE. Journ. Chim. Phys. 33 (1936) 742 et C. R. 202 (1936) 2134.
39. — R. BULKLEY et G. SNYDER. J. Ann. Chem. Soc. 55 (1933) 194.
40. — Comparer :
BUDGETT. Proc. Roy. Soc. A, 86 (1912) 25.
A. PÉRARD et L. MANDEL. Travaux du Bureau intern. des Poids et Mesures 12 (1921).
A. PÉRARD. Bull. Soc. Franç. Phys. (1922) 22.
M. HOLDERER. C. R. 199 (1934) 1046.
41. — J. PERRIN. A la surface des choses. V. Forces et travail. A. S. I. 878 (1940), p. 53.
ALLEN et BURDON. Trans. Far. Soc. 33 (1937) 1531.
42. — W. B. HARDY. Proc. Roy. Soc. 86 A (1912) 610.
I. WOOG. [20], p. 85.
I. LANGMUIR. J. Am. Chem. Soc. 39 (1917) 1848.
43. — MOBILITE DES MOLECULES A LA SURFACE DES SOLIDES, CHEMINEMENT MOLECULAIRE :
LANGMUIR et KINGDOM. Proc. Roy. Soc. A, 107 (1925) 61.
J. W. MAC BAIN. The sorption of gases and vapours by solids. Londres (1932) p. 352.
M. VOLMER et J. ESTERMANN. Zeit. Phys. 7 (1921) 1 et 13.
M. VOLMER. Zeit. Phys. Chem. 115 (1925) 255.
M. VOLMER et G. ADHIKARI. Zeit. Phys. 35 (1925) 170 et Zeit. Phys. Chem. 119 (1926) 46.
E. LANDT et M. VOLMER. Zeit. Phys. Chem. 122 (1926) 404.
F. MOLL. Zeit. Phys. Chem. 136 (1928) 183.
R. MÉRIGOUX. Thèse Paris (1938). Revue d'optique 16 (1937) 281.
J. DUCLAUX. Diffusion dans les gels et les solides. A. S. I. 350 (1936). 4.
AHMATOV. Acta Chim. Phys. U.R.S.S. 8 (1938) 373.
44. — GOSSART. Ann. Chim. Phys. 29 (1890) 173.
H. OLLIVIER. Ann. Chim. Phys. 10 (1907) 229 et 289.
45. — VITESSE D'ETALEMENT SUR LES SOLIDES :
E. LANDT et M. VOLMER. [33].
M. VOLMER et G. ADHIKARI. [33].
M. VOLMER et J. ESTERMANN. [33].
J. ESTERMANN et O. STERN. Zeit. Phys. Chem. 106 (1923) 399.
J. W. MAC BAIN. [35].
P. WOOG. [20], p. 91.
46. — K. SCHULTZ. Koll. Zeit. 62 (1933) 294.
47. — H. DEVAUX. Sur les phénomènes de mouillabilité. A.S.I. 932 (1942) 50. 51.
48. — L. DE BROGLIE et J. J. TRILLAT. C.R. (1925) 1485.
R. MÉRIGOUX. Thèse (1938) p. 86.
H. DEVAUX. [37], p. 47.
49. — J. DUCLAUX. Capillarité. A. S. I. 128 (1934) 6 et 7.

- A. POCKELS. Phys. Zeit. 15 (1914) 39.
H. OLLIVIER. Ann. Phys. Chim. 10 (1907) 269.
ADAM et JESSOP. J. Chem. Soc. (1925) 1865.
HARTLEY et BOSANQUET. Phil. Mag. (1921) 458.
ABLETT. Phil. Mag. (1923) 46. 244.
H. DEVAUX. J. Phys. Rad. (1923) 295.
H. DEVAUX. C. R. 210 (1940) 28.
P. WOOG. Sur les phénomènes de mouillabilité. A.S.I. 932 (1942) 85.
M. BRILLOUIN. Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz. Paris (1907) 45.
50. — Loi de JURIN. Voir [1].
BAKKER: Théorie de la couche capillaire plane des corps purs. Collection Scientia n° 32 Paris (1911). 5.
51. — Par exemple : Flottage des poudres d'aluminium :
H. T. MEYER. Farben Chemie. 13 (1942) n° 5. 83.
Voir aussi :
H. BOUASSE. [1], p. 237.
P. AUERBACH. [1], p. 62.
52. — SELECTIVITE DE LA MOUILLABILITE :
CHEVREUL. C. R. 36. Séance du 9 juillet 1866.
H. DEVAUX. J. Phys. Rad. 4 (1933) 131 S et 133 S.
W. HARKINS. [1], p. 137.
J. DUCLAUX. Suspensions, Emulsions. A.S.I. n° 129 (1934) 20.
Flottation des charbons et des minerais :
E. BERL et B. SCHMITT. In : Handbuch der physikalischen und technischen mechanik VII. 3. (1930) 615.
J. DUCLAUX. [39], pp. 52 et 56.
W. LINDGREN. in : BOGUE. Traité de Chimie Colloïdale. Paris (1928) II p. 1.
W. PETERSEN. La flottation, Dunod, Paris (1938).
L. PIERRE. Traité de chimie industrielle, Paris, p. 52.
K. KELLERMANN. Koll. Zeit. 636 (1933) 220.
J. W. MARK. J. Phys. Chem. 37 (1933) 623.
WARR. Zeit. Phys. und Chem. A. 173 (1935) 265.
W. D. HARKINS. Proc. Nat Academy of Sciences. 5 (1919) 569.
T. A. RICKARD. Man and Metals. New-York. (1942).
I. LANGMUIR. Trans. Far Soc. 15 (1920) 62.
P. WOOG. [20], p. 195.
53. — H. BOUASSE. [1], p. 178.
54. — H. BOUASSE. Jets, tubes, canaux, Paris, Delagrave, p. 340.
P. WOOG. [20], p. 165.
C. FRANK - SAMMET. Ind. Eng. Chem. X (1918) 632.
Th. E. GUYE et HUGO SAINI. Helvetica chimica acta. 2 (1929) 445.
P. BERTHIER. C. R. 199 (1934) 1221.

- PTCHELINE. J. chim. phys. russe. 10 (1937) 458.
 TÉ. E. GUYE. Sc. Phys Genève 42 (1925) 63 et 78.
 R. LUCAS. Koll. Zeit. 23 (1918) 15.
 H. SCHMIDT. Koll. Zeit. 24 (1919) 49.
 BELL et CAMARON. J. Phys. Chem. 10 (1906) 658.
 A. BOUTARIC. C. R. 198. (1934) 2.247.
 LEDERER. Koll. Zeit. 72. (1935) 267.

— TENSION D'ADHESION DES POUDRES :

- E. L. MAC MILLEN. Ind. Eng. Chem. 21 (1929) 1.237 et 22 (1930) 891.
 YOUNGS. Phil. Trans. 65 (1805).
 DE WAELE et LEWIS. Koll. Zeit. 48 (1929) 126.
 BARTHELL et OSTERHOF. Ind. Eng. Chem. 19 (1927) 1.277.
 BARTHELL et GRAEGER. Ind. Eng. Chem. 21 (1929) 1.248.
 SAVER et GUSSMANN. Koll. Zeit. 82 (1938) 253.
 55. — E. DARMOIS. L'état liquide de la matière. Albin Michel, Paris (1943)
 56. — EYRING. J. Chem Phys. 4 (1936) 283 et 5 (1937) 726.
 BERNAL. Trans. Far. Soc. 33 (1937) 27.
 LENNARD, JONES et DEVONSHIRE. Proc. Roy. Soc. 163 A. (1937) 53 et 165. A. (1938) 1.
 57. — E. BLOCH. Théorie cinétique des gaz. Collection A. Colin, n° 7 (1923).
 M. BRILLOUIN. [39].
 BOLTZMANN. Théorie cinétique des gaz. Trad. GALLOTI, Paris (1902-1905).
 Y. ROCCARD. Ann. Phys. 8 (1927) 5.
 58. — E. BOREL et R. DELTEIL. Probabilités, Erreurs, Collection, A. Colin n° 34 (1923).
 E. BOREL. Traité du calcul des probabilités, Paris, Gautier-Villars.
 59. — INDISCERNABILITE DES MOLECULES :
 G. ALLARD. Ann. Phys. 4 (1935) 316.
 60. — SELF-DIFFUSION DANS LES METAUX :
 J. DUCLAUX. Diffusion dans les gels et les solides. A.S.I. n° 35 (1936) 29.
 R. FURTH. in : Handbuch der Physikalischen und Technischen mechanik VII. 3 (1930) 689.
 61. — I. LANGMUIR. J. Chem. Phys. 6 (1938) 873.
 LEWIS. Phil. Mag. 28 (1914) 104.
 Voir formule de MEYER : Zeit Ang. Chem. 41 (1928) 935.
 62. — M. BRILLOUIN. Ann. Phys. et Chim. (8) 28 (1913) 48 et 567 et (7) 6 (1895) 540.
 LENNARD JONES et DEVONSHIRE. (56).
 Y. ROCCARD. Ann. Phys. 8 (1927) 5.
 LONDON. Zeit. Phys. Chem. 63 (1930) 245. II B. (1931) 222.

63. — FORMULE DU POTENTIEL DES FORCES INTERMOLECULAIRES (Voir aussi [65] :
HILDEBRAND, WAKEHAN et BOYD. J. Chem. Phys. 7 (1939) 1.094.
LENNARD JONES et DEVONSSHIRE. [56].
BERNAL. [56].
FOURNIER. Journ. Phys. Rad. 16 (1945) 104.
LONDON. Trans. Far. Soc. 33 (1937) 8.
PRIGOGINE. Journ. Phys. Rad. 15 (1944) 16.
64. — J. ERRERA. Le moment électrique en chimie et en physique. A.S.I. n° 220 (1935) p. 31.
65. — AUTRES FORMES DES FORCES INTERMOLECULAIRES :
E. DARMOIS. [55], p. 130.
M. BRILLOUIN. Ann. Phys. Chim. 28 (1913) 48 et 567.
G. BAKKER. [50], p. 25, et J. Phys. 9 (1900) 397.
P. DEBYE. Phys. Zeit. 21 (1920) 178.
LENNARD JONES. in : Statistical Mechanics (de FOWLER), Ch. X., 1^{re} édit. (1929) et 2^e édition (1936).
G. DUCH. Thèse Paris (1937).
EDSER. *Fourth Report on Colloid Chemistry* (DSIRJ, 1922), p. 40.
J. NEWTON-FRIEND. Trans. Far. Soc. 34 (1938) 813.
66. — M. DUNKEL. Zeit. Phys. Chem. s. 138 (1928) 42.
MEYER. [61].
R. R. SCHAFER. Fette und Seifen 48 (1941) 541 et 608.
67. — M. BRILLOUIN. Ann. Phys. et Chim. (8) 7 (1906) 567. (8) 28 (1913) 567.*
L. BRILLOUIN. Structure des corps solides. A. S. I. n° 549 (1937).
R. ARDITI. Théorie quantiques. A. S. I. n° 330 (1936).
W. B. HARDY. Proc. Roy. Soc. A. 88 (1913) 313.
68. — C. STRACHAN. Proc. Roy. Soc. 150 (1935) 456.
J. E. LENNARD-JONES et C. STRACHAN. Proc. Roy. Soc. 150 (1935) 442
69. — J. E. LENNARD-JONES et COULSON. Trans. Far. Soc. 35 (1935) 811.
70. — E. RIECKE. Le radium. VI (1909) 310.
L. BRILLOUIN. Les électrons dans les métaux. A. S. I. n° 88 (1934).
Conductibilité thermique et électrique des métaux. A. S. I. n° 89 (1934). Structure des corps solides, A. S. I. n° 549 (1937).
71. — G. A. BOUTRY. Phénomènes photoélectriques. Hermann. Paris (1936) III p. 46.
72. — GAUDECHON. J. Chim. Phys. 11 (1913). 703.
B. ILIN. Zeit. Phys. Chem. 116 (1925) 431.
H. CASSEL. Phys. Zeit. 26 (1925) 862.
FREUNDLICH. Kapillarchemie. Leipzig (1930).
R. DUBRISAY. [15].
73. — J. NEWTON-FRIEND. [65].
74. — W. D. HARKINS. [1], p. 144.
75. — G. BAKKER. [50], p. 75.

- F. AUERBACH. [1], p. 165.
 I. LANGMUIR. J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.
 Y. ROCCARD. Journ. Phys. Rad. 4 (1933) 533.
 76. — RAMAN et RAMDAS. Proc. Roy. Soc. 108. A (1925). 561 et 109 A. (1925)
 150 et 272.
 77. — LORD KELVIN. Mathematical and physical papers 3 p. 398 et 409.
 J. GRANIER. Introduction à l'étude des champs physiques Paris
 (1941) 1.
 78. — M. BRILLOUIN. Ann. Phys. Chim. (7) 6 (1895) 540 et (8) 28 (1913) 48.
 E. DARMOIS. [55], p. 28.
 79. — R. MERIGOUX. Journ. Phys. Rad. 6 (1945) 42 S.
 80. — R. MERIGOUX. C. R. 224 (1947), 37.
 81. — G. BAKKER. J. Phys. 2 (1903) 360.
 G. BAKKER. [50], p. 65 et 68.
 82. — G. BAKKER. [50], p. 65.
 82. — G. BAKKER. [50], p. 65.
 83. — J. GRANIER [77].
 Comparer : G. BAKKER [50].
 Y. ROCCARD. Journ. Phys. Rad. IV (1933). 533.
 84. — HILDEBRAND. J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 1452.
 85. — J. DUCLAUX. [1], p. 25.
 86. — E. CALVET. J. Chim. Phys. 35 (1938) 286. C. R. 212 (1941) 542. 214
 (1942) 776. 215 (1942) 138. Cahiers de Physique (1944) 23. 71.
 87. — P. WOOG. [21], p. 200.
 AKAMATU et SAMASHIMA. Bull. Soc. Chim. Japon. 11 (1936) 791.
 HARDY et DOUBLEDAY. Proc. Roy. Soc. 100. A. (1922). 530.
 88. — I. LANGMUIR. J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2221. 39 (1917) 1848
 W. B. HARKINS. J. Am. Chem. Soc. 39 (1917) 354 et 541.
 89. — L. MICHAELIS. in : Bogue. Traité de chimie colloïdale. Paris (1928)
 p. 226.
 M. BRILLOUIN. Ann. Phys. Chim. (1899) 433.
 DUBRISAY. Bull. Soc. Chim. 43 (1928) 625.
 PH. RICHARDS. J. Chim. Phys. 25 (1928) 33.
 A. MARCELLIN. Solutions superficielles. Paris (1931) 134.
 B. A. TALMUD et D. L. TALMUD. Acta Phys. Chim. U.R.S.S. 1
 (1936) 883. 8 (1938) 171.
 P. GIRARD et P. ABADIE. J. Phys. Rad. 6 (1935) 296. 7 (1936) 211.
 8 (1937) 439.
 WEITZ et SCHMIDT. Ber. 72 (1939) 1740.
 BORN. Zeit. Elektrochem. 30 (1924) 382.
 WILLOWS et HATSCHEK. Surface tension and surface energy. Phila-
 delphie (1923).
 90. — J. STRONG. Astrophys. Journ. 83 (1936) 401.
 SMITH et BACK. Phys. Rev. 55 (1939). 602.
 GERMER. Phys. Rev. 55 (1939) 605.
 91. — GERMER. Phys. Rev. 55 (1939) 58.

- H. O. MULLER. Koll Zeits. 99 (1942) 6.
92. — H. DEVAUX. Bull. Soc. Fse Phys. 55 (1914) 3 et 7.
93. — FRENKEL. Phil. Mag. 33 (1917) 297.
J. G. POPESCO. Ann. Phys. 3 (1925) 402. Thèse Paris (1934).
94. — P. DEBYE. Phys. Zeit. 21 (1920) 178 et 22 (1921) 302.
ANDREW. Trans. Far. Soc. 32 (1936) 607.
J. J. TRILLAT. Cours conférence n° 239 Centre de Documentation chimique (1936) Paris.
MURISON. Phil. Mag. 17 (1934) 201.
J. J. TRILLAT. Chimie et Industrie 51 (1944) 1.
AUBERT et PIGNOT. Ann. Comb. Liquides (1937) 283, (1939) 1.
95. — J. DUCLAUX. Mouvement brownien. A. S. I. n° 529 (1938) 83.
96. — YEUX DU BOUILLON :
A. MARCELLIN. Ann. Phys. X. 4 (1925) 459 et Journ. Chim. Phys. 23 (1926) 556.
97. — G. FRIEDEL. Ann. Phys. IX. 18 (1922). 273.
98. — J. J. TRILLAT et FRITZ. Journ. Chim. Phys. 35 (1938) 45.
J. J. TRILLAT. Ann. Phys. X. 6 (1926) 5. Journ. Chim. Phys. 27 (1930) 525.
R. MERIGOUX. [48].
99. — W. B. HARDY. Proc. Roy. Soc. B. 84 (1911) A. 88 (1913) 303 et Phil. Mag. 38 (1918) 49.
CANTOR. Wied. Ann. 56 (1895) 492.
D. H. BAUGHAM et Z. SAWERIS. Trans. Far. Soc. 34 (1938) 564.
H. DEVAUX. C. R. 205 (1937).
H. DEVAUX. C. R. 205 (1937).
H. DEVAUX. Bull. Soc. Fse Phys. n° 406 (1937) 863, n° 421 (1938) 103.
IREDALE. Phil. Mag. (1922) 1523 et 1926.
100. — R. MERIGOUX. [48], p. 76. C. R. 207 (1938) 47 et 208 (1939) 1882.
H. DEVAUX. Journ. Phys. Rad. VI 4 (1923) 293.
T. J. BAKER. Phil. Mag. 44 (1922) 752.
S. STRONG. Rev. Scient. Ind. (1935).
H. DEVAUX. Bull. Société Fse Phys. n° 421 (1938) 103. 3 C. R. 210 (1940) 21 et 211 (1940) 91.
H. DEVAUX. Bull. Société Fse Phys. n° 156 (1921) 182, 5.
101. — P. WOOG. C. R. 186 (1928). 71 - et : Onctuosité ASI n° 998 (1945) p. 59.
F. MICHAUD. Journ. Chim. Phys. 36 (1939) 23.
102. — H. DEVAUX. J. Phys. Rad. VI. 4. (1923) 293 et 1845 et 11 (1930). 52, S.
WAIDELE. Pogg. Ann. 59 (1843) 255.
VOLT et ELTEREN. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 56 (1937) 927.
103. — J. W. MACBAIN. The sorption of gazes and vapour by solids. Londres (1923).

- A. GLASER. In : Handbuch der experimental Physik VIII 2^e partie.
403.
104. — J. W. BAIN. [103].
BUNSEN. Wied. Ann. 24 (1885) 321.
TROUTON. Proc. Roy. Soc. A. 79 (1907) 383.
SCHUMACHER. J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) 2255.
GEORGE et EVANS. Proc. Roy. Soc. 103 (1923) 191.
PARKS. Phil. Mag. 6 (1903). 517.
F. MICHAUD. Journ. Chim. Phys. 36 (1939) 23 (in fine).
105. — J. J. TRILLAT et H. MOTZ. Ann. Phys. 4 (1935) 273.
R. MERIGOUX [48], p. 83.
MURISON. Phil. Mag. 7 XVII (1934) 201.
106. — R. MERIGOUX, [48], p. 97.
J.J. TRILLAT. Ann. Phys. X. 6 (1926) 5.
P. WOOG. [21], p. 93.
107. — P. WOOG. C. R. 181 (1925) 772 et [21], p. 258.
108. — E. BONToux et J. LEWKOWITCH. Technologie et analyse chimiques
des huiles, graisses et cires. Dunod, Paris (1929). I page 273.
109. — H. JONES et MACKAY. Zeits. Phys. Chem. 22. (1897). 237.
A. TIAN. Thèse. Marseille (1913).
OSTWALD et LUTHER. Physicochemische Messungen (1909) p. 403 et
421.
G. CAYROL. Thèse. Lyon (1941) p. 31.
110. — STEPHAN. Ann. Phys. 17 (1882) 676.
G. BAUME et H. VIGNERON. Ann. Chim. Anal. II. 1 (1919) 379.
LOUIS et de la HITTE. C.R. du Congrès du graissage. Strasbourg
(1931) p. 180.
P. WOOG et J. GIVAUDON. C.R. du Congrès de graissage. Strasbourg.
(1931) p. 196.
P. WEISS. C.R. du Congrès mondial du pétrole. Londres (1933).
111. — VAN T'HOFF. Zeit. Phys. Chem. 1 (1887) 496.
WILSON et WILDE. Jour. Ind. Eng. Chem. 5 (1923) 801.
GULLICK. Jour. Inst. Petrol. Techn. 17 (1931) 541.
LERER. Ann. Comb. Liquides. 9 (1934) 511.
G. CHAMPETIER. Technique moderne 33 (1941) 193 et 201.
112. — J. TRAUBE. Koll. Beihefte. 3 (1912) 237. Ber. 20 (1887) 2644.
R. DUBRISAY. Mémorial des Sciences Physiques (1928) et (1929).
J. DUCLAUX. [1], p. 16.
113. — F. AUERBACH. in : Handbuch der physikalischen und technischen
Mechanik VII. 1. page 111.
114. — E. RUPP et W. BRACHMANN. Zeit. Anal. Chem. 68 (1926) 155.
J.J. CHARTROU. Pétroles naturels et artificiels. Collect. A. COLIN
n° 124 (1943) 114.
115. — G. VINCENT. Ann. Phys. et Chim. 19 (1900) 421.
116. — BOUASSE [1], p. 325
CH. BOUHET. Thèse is (1930) p. 26-52.

117. — COUCHE DE BEILBY :

G. BEILBY. Agrégation and flow of solids. Londres (1921).

Divers : The structure of metallic coatings films and surfaces. A general discussion, Trans. Faraday Society 31 (1935) 1045. 1125.

G. BEILBY. Proc. Roy. Soc. A. 72 (1903) 218 et 225. 89 (1914) 593 et 109 (1925) VII.

T.V. BARKER. J. Chem. Soc. 89 (II) (1906) 1120.

H. RAETHER. Zeits. Phys. 86 (1933) 82.

BENEDICKS. Rev. métall. 19 (1921) 505.

H.G. HOPKINS. Phil. Mag. 21 (1936) 820.

G.I. FINCH. Trans. Far. Soc. 33 (1937) 425.

BOWDEN et HUGHES. Proc. Roy. Soc. A. 160 (1937) 575 et Nature. 139 (1937) 152.

DOBINSKY. Phil. Mag. 23 (1937) 397.

FINCH, QUARELL et ROEBRUCK. Proc. Roy. Soc. A. 145 (1934) 676.

FINCH, QUARELL et WILMAN. Trans. Far. Soc. 31 (1935) 172. 1045 1127.

VERNON, WORMWELL et NURSE. Iron and Steel Institute (Oct. 1944).

118. — TABOURY. Ann. Phys. 16 (1941) 306.

119. — ECROUISSAGE :

M. HANRIOT. Ann. Phys. Chim. VIII. 28 (1913) 415.

HENGSTENBERG et MARK. Zeit. Phys. 61 (1930).

BRINDLEY et SPIERS. Phil. Mag. 20 (1935) 882 et 893.

JACQUESSON. Thèse. Paris (1943).

P.A. JACQUET. C.R. 201 (1935) 1473. 202 (1936) 402. 205 (1937) 1232. 208 (1939) 1012.

P.A. JACQUET. Journ. Chim. Phys. 33 (1936) 226.

P.A. JACQUET. Revue de Métallurgie 37 (1940) 210 et 244.

P.A. JACQUET. Métaux, Corrosion, Usure. 18 (1943) 209.

J.J. TRILLAT. (Emboutissage) Chim. et Ind. 20 (1928) 618.

120. — BOWDEN et HUGUES. [117].

CAMPBELL et THOMAS. Nature 142. (1938) 253.

DOBINSKY. [117].

121. — DECAPAGE ET POLISSAGE ELECTROLYTIQUE :

P.A. JACQUET. B.S. Ch. 3 (1936) 705 et Nature 36 (1935) 1076

S. TOUR. Iron Age (1940) 26.

P.A. JACQUET. Métaux, Corrosion, Usure. 18 (1943). 1.

122. — FRAZER, PATRICK et SMITH. J. Phys. Chem. 31 (1927) 897.

R. MERIGOUX. [38], p. 89.

123. — SCHUMACHER. J. Ann. Chem. Soc. 45 (1923) 2255.

R. MERIGOUX. [48], p. 81.

124. — E. DARMOIS. [55], p. 312.

SENTIS. Thèse. Paris (1897).

125. — RONTGEN. Cité par H. BOUASSE [1], p. 327.
 E. BLOCH. Le Radium VI (1909) 74.
 J.J. TRILLAT et MOTZ. Ann. Phys. 4 (1935). 273. Trans. Far. Soc 31 (1935) 1127.
 H. DEVAUX. Journ. Phys. IV (1923) 293.
 H. DEVAUX. Revue mensuelle de parfumerie. 181 (mars 1938).
 H. DEVAUX. Bull. Sté Fse Phys. 421 (juin 1938) 103. S, 406 (juin 1937) 86. S. C.R. 205 (1937).
 M. BRILLOUIN. Ann. Phys. 13 (1929) 164.
126. — JOHNSON. Phil. Mag. 24 (1937) 797.
127. — J. DUCLAUX [1], p. 3.
128. — Comparez : P. WOOG [20], p. 85.
129. — Comparez :
 LABROUSTE. Ann. Phys. 14 (1920) 164 (action des doigts).
 A. MERIGOUX. [38], p. 47 et 62 (action des doigts).
 CH. BOUHET. Thèse. Paris (1930), p. 29 (action papier filtre).
 G. CAYROL. Thèse. Lyon (1941) p. 14 (papier).
 P. WOOG. Onctuosité. ASI N° 998 (1945) p. 16 (action du papier, chiffon, etc.).
130. — MABERY. J. Ind. Eng. Chem. 5 (1913) 717.
 J.J. TRILLAT et FRITZ. J. Chim. Phys. 34 (1937) 136 et 35 (1938) 45.
 AUBRY. Journ. Chim. Phys. 35 (1938). 162.
 R. CORDEBAS. Chim. et Ind. 20 (1939) 224.
 JENKINS. Phil. Mag. 17 (1934) 457.
131. — A.H. PFUND. Journ. Optical Soc. Am. 20 (1930) 23.
132. — H. DEVAUX. Journ. Phys. 2 (1912) 699.
133. — O. D. CHVOLSON. [1], tome II, p. 592.
 H. DUFFET. Recueil de données numériques. Optique. Paris (1900) 1167.
134. — WHORTINGTON et COLE. Phil. Mag. (5), 8 (1884), 334.
135. — M. VOLMER et G. ADHIKARI. Zeit. Phys. Chem. 119 (1926), 46.
136. — P. WOOG. C. R. 181 (1925), 772.
 P. WOOG. [21], page 91.
137. — ALTY et CLARK. Trans. Far. Soc., 31 (1935), 648.
138. — BAUGHAM et SAWERIS. [99].
139. — J.-J. TRILLAT et R. FRITZ. J. Chim. Phys. 34 (1937), 136 et 35 (1938) 45.
140. — M. LABROUSTE. Ann. de Phys. IX, 14 (1920), 614.
 R. MERIGOUX. Thèse Paris (1938), p. 60.
141. — P. LECONTE DU NOUY, C. R. 210 (1940), 101.
142. — R. MERIGOUX et AUBRY. Journ. Chim. Phys. 36 (1939), 221.
143. — STENSTROM et VIGNESS. Journ. Chem. Phys. 5 (1937), 298.
 ALLEN et BURDON. Trans. Far. Soc. 33 (1937), 1531.
 PALEWSKI. Journ. Chim. Phys. 27 (1930), 266.
144. — J. DUCLAUX. Diffusion dans les liquides A.S.I. n° 349 (1936), p. 62.

145. — H. DEVAUX. Sur les phénomènes de mouillabilité A.S.I., n° 932 (1942), 43.
146. — P. WOOG. Sur les phénomènes de mouillabilité A.S.I., n° 932 (1942), 76.
147. — VOLMER et P. MANHERT. Zeit. Phys. Chem, 115 (1925), 239.
148. — INFLUENCE DES RAYURES ET DU DEPOLISSAGE :
 P. WOOG, C.R. 186 (1928), 73 et (115), p. 117-118.
 ABRIBAT et DOGNON, C.R. 208 (1939), 1881 et 212 (1941), 854.
 J. J. TRILLAT et R. FRITZ. Jour. Chim. Phys. 34 (1937), 136 et 35 (1918), 45.
149. — CARPENTIER et ELAM. Proc. Roy. Soc. A. 100 (1921), 329.
 CARPENTER et TAMURA. Proc. Roy. Soc. A. 113 (1927), 28.
 SCHMID et SIEBEL. Zeit f. Elektrochem 37 (1931), 447.
 Comparez :
 G. FINCH et E. WHITMORE. Trans. Far. Soc. 34 (1938), 640.
150. — BANCROFET et TAYLOR. in: Bogue. Traité de chimie colloïdale, Paris (1928), p. 243 et 259.
 CENINERSZWER et KELLER. J. Chim. Phys 34 (1937), 217.
151. — BERGER. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 57 (1938), 1029.
152. — TRONSTAD et HOVERSTAD. Zeit Phys. Chem. 170. A. (1934), 172.
153. — J. DUCLAUX. Actions de surface et couches de passage. A. S. I. 986 (1945).
154. — R. SAUGER. Phys. Zeitsch. 31 (1930), 306.
155. — BERNAL et FOWLER. J. Chem. Phys. 1 (1933), 515.
156. — W.-B. HARDY. Proc. Roy. Soc. 100 A. (1922), 550 app. 2.
 W. B. HARDY. Phil. Mag. 38 (1919), 49. Proc. Roy. Soc. A. 53. (1913), 313.
157. — J.-W. MAC BAIN. [103], p. 352-354.
 R. MERIGOUX. Thèse Paris (1938), p. 36.
 OLLIVIER, C.R. 142 (1905), 266.
 Voir [43] et [45].
 DERJAGUINE. Nature 138 (1936), 330.
 MARC AULAY. Nature 138 (1936), 587.
158. — ACTIVITE DES SURFACES CRISTALLINES :
 M. BRILLOUIN. Ann. Chim. Phys. 6 (1895), 540.
 BRUGELMAN. Zeitsch. Anal. Chem. 29 (1890), 123.
 P. WOOG. [21], p. 193.
 P. GAUBERT. C.R. 179 (1924), 856.
 Z. ROYER. C.R. 180 (1925), 448 et C.R. 179 (1924), 1610.
 CH. MAUGUIN. C.R. 156 (1913), 1246.
 DE BROUCKERE. J. Chim. Phys. 25 (1928), 605, 26 (1929), 25C, 27 (1930), 543.
 A. REYCHLER. J. Chim. Phys. 17 (1919), 215.
 G.-I. FINCH et E.-J. WHITMORE. Trans. Far. Soc. 34 (1938), 640

- HARDY et DOUBLEDAY. Proc. Roy. Soc. 100 (1922), 550.
 DUBRISAY. Bull. Soc. Chim. 43 (1928), 625.
 G.-A. BOUTRY. Phénomènes photoélectriques. A.S.I. 312-313 (1936), 41.
 GELD et SAMSKHALOV. J. Chim. Phys. russe, 6 (1935), 1210.
 RIGTERINCK et FRANCE. J. Phys. Chem. 42 (1938), 1079.
 FRANKENHEIM. Pogg. Ann. 37 (1826), 516 et 111 (1860), 1.
159. — ACTIVITE DES SURFACES METALLIQUES [Voir 14 et 23] :
 J.-J. TRILLAT et R.R. VAILLE. C.R. 202 (1936), 2134 et 203 (1936), 159. Journ. Chim. Phys. 33 (1936), 742.
 J.-J. TRILLAT et FRITZ. Jour. Chim. Phys. 34 (1937), 136 et 35 (1938), 45.
 AUBRY. Jour. Chim. Phys. 35 (1938), 152.
 WILSON et BARNARD. Ind. Eng. Chem. 14 (1922), 693.
 HARKINS. Proc. Nat. Acad. U.S.A. 5 (1919), 152 et 569.
 J.-J. TRILLAT. C. R. 180 (1925), 1838.
 J.-J. TRILLAT et MOTZ. [105].
 GERMER et STORKS. J. Chem. Phys. 6 (1938), 280.
 HARDY et DOUBLEDAY. Proc. Roy. Soc. 101 (1922), 487.
 TERWELLEN. Zeit. Phys. Chem. 38 (1934), 839.
 DERGAGUINE et OBUCHOW. Acta. Physica. Chim. U.R.S.S. 5 (1936), 1.
 J. STROHLACKER. Zeit. Phys. 64 (1930), 248.
160. — ACTIVITE DES SURFACES DE VERRE :
 P. WOOG. [21], p. 73.
 J.-J. TRILLAT. C.R. 180 (1925), 280. Ann. Phys. 6 (1926), 5.
 VAN DER GRINTEN. Journ. Chim. Phys. 23 (1926), 209.
 H.-A. NELSON. Paint Oil Chem. Rev. 102 (1940), n° 4 et 9.
161. — SCHMIDT. Farben Zeitung 38 (1931), 376.
 SCHMIDT. Angew. Chem. 46 (1933), 525.
 EDWARDS et WRAY. Ind. Eng. Chem. 25 (1933), 23.
 NELSON et KITTELLERBERGER. Ind. Eng. Chem. 25 (1933), 27.
 R. SCHAEFER. Fette und Seifen. 49 (1942), 585.
 C. STRACHAN. Proc. Roy. Soc. 150 (1935), 456.
 J.-E. LENNARD-JONES et C. STRACHAN. Proc. Roy. Soc. 150 (1935), 442.
162. — HARDY et DOUBLEDAY. Proc. Roy. Soc. 100 (1922), 550.
 BOWDEN et RIDLER. Proc. Roy. Soc. 154. A. (1936), 640.
163. — MAC BAIN [103].
 J.-J. TRILLAT et VAILLE. Journ. Chim. Phys. 33 (1936), 742.
 AUBRY. Journ. Chim. Phys. 35 (1938), 142.
 A. TRAVERS. Chim. et Ind. Technologie (1944), 35.
164. — FURTH. in: Handbuch der physikalischen und technischen mechanik VII (1930), 699.

165. — MULLER. Journ. Chem. Soc. 127 (1925), 600.
A. GUINIER. Thèse Paris (1939).
Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 270 (1945), p. 58.
166. — R. MORLOCK. Journ. Phys. Rad. 6 (1945), 43. S.
167. — R. MERIGOUX. Cahiers de Physique 23 (1944), 70.
168. — R. MORLOCK. Journées des états de surface. Paris, 25 octobre 1945.
169. — R. MERIGOUX. C.R. 221 (1945), 611.
170. — P. COTTON et R. MORLOCK. 65^e Congrès de l'A.F.A.S. Nice, 1946.
P. COTTON. C. R. 224 (1947), 1.005.
P. COTTON. Congrès de la Faraday Society et de la Sté de Chimie
Physique. Bordeaux, octobre 1947.
171. — M. PERROT. Cahiers de Physique, 1944 - 33 (à paraître).
Rev. Optique, juillet 1947.
Réunion d'opticiens, Paris, 14 octobre 1946.

ABREVIATIONS

A. S. I. : Actualités scientifiques industrielles (HERMANN - PARIS)

PLANCHES ET DIAGRAMMES HORS-TEXTE

	Pages
PLANCHE I — Calcul graphique du champ de forces superficiel d'une surface plane	54
PLANCHE II — Calcul graphique du champ de forces superficiel dans le cas d'une variation de densité	58
PLANCHE III — Calcul graphique du champ de forces superficiel à l'extrémité d'un coin à 45°	62
PLANCHE IV — Intensité du champ de forces superficiel	64
PLANCHE V — Etalement de l'huile de paraffine Photos 1 à 6	100
DIAGRAMME I — Etalement de l'huile de paraffine sur l'eau	94
DIAGRAMME II — Etalement de l'huile de paraffine sur métal poli	98
DIAGRAMME III — Influence du sablage et du décapage	104
DIAGRAMME IV — Comparaison entre un métal sablé ou dépoli et le papier filtre	107
DIAGRAMME V — Etalement des mélanges d'huile de paraffine et d'acide oléique	109

TABLE DES MATIÈRES

Pages

AVANT-PROPOS	7
--------------------	---

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I — ETUDE THÉORIQUE DE L'ÉTALEMENT DES LIQUIDES D'APRÈS LA THÉORIE DE LA CAPILLARITÉ

Rappel de la notion de tension superficielle	9
Energie superficielle	10
Étalement d'un liquide sur un autre liquide de densité plus élevée et non miscible avec lui	11
Vitesse d'étalement	14
Équilibre d'une goutte sur un liquide	15
Étalement d'un liquide sur une surface solide plane et horizontale	16
Forme des gouttes	17
Mécanisme de l'étalement	17
Vitesse d'étalement	19
Parois inclinées ou verticales	19
Surface solide quelconque	20
Conclusions	21

RENOI N° 1 — *Équilibre d'une goutte*

1) Équilibre d'une goutte sur une surface solide plane et horizontale	23
2) Équilibre d'une goutte en plafond	26
3) Équilibre d'une goutte en suspension dans un autre liquide en contact avec une surface solide	26
4) Équilibre d'une goutte reposant sur un liquide	26

RENOI N° 2 — *Forme des gouttes en équilibre*

Cas particuliers	30
------------------------	----

CHAPITRE II — ETUDE DE L'ÉTALEMENT D'APRÈS LES DONNÉES

DE LA PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

Rappel de la constitution des liquides	35
Agitation thermique	35
Forces de cohésion	36
Forces d'adhésion	37
Equilibre des molécules superficielles	38

CHAPITRE III — ESSAI D'UNE THÉORIE SIMPLIFIÉE DU CHAMP

DE FORCES SUPERFICIEL

Définitions — Surface — Champ de forces superficiel ..	41
Intensité du champ superficiel d'une surface plane	43
Potentiel du champ de forces superficiel	47
Etude physique simplifiée du champ de forces superficiel	49
Champ superficiel d'une surface quelconque	50
Champ de force interfacial	51
Remarques sur les champs de forces	52

RENVOI N° 3 — <i>Calcul graphique de l'intensité du champ de forces superficiel d'une surface plane</i>	53
---	----

RENVOI N° 4 — <i>Calcul graphique de l'intensité du champ de forces superficiel dans le cas d'une variation superficielle de densité</i>	57
--	----

RENVOI N° 5 — <i>Calcul graphique de l'intensité du champ de forces superficiel d'une surface non plane</i> .	
I — Arête d'un coin à 45°	61
II — Extrémité d'une couche monomoléculaire	63

CHAPITRE IV. — ETUDE DE L'ÉTALEMENT DES LIQUIDES A L'AIDE DE LA NOTION DE CHAMP DE FORCES SUPERFICIEL.

Champ de forces à la lisière des gouttes liquides sur un support	65
Supports solides	67
Supports liquides	68
Théorie de la capillarité, champ superficiel et étalement	69
Vitesse d'étalement	69
Etalement par condensation	71
Adhérence	72
Etat des surfaces et étalement	72
Conclusions	73

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ÉTALEMENT DES LIQUIDES

CHAPITRE I. — TECHNIQUES ET MÉTHODES

I — Liquides étudiés	75
Purification des liquides	76
Caractéristiques des liquides	78
II — Supports liquides et solides	79
III — Préparation des surfaces des supports	80
IV — Nettoyage des surfaces solides	82
V — Examen superficiel des surfaces	83
VI — Technique des essais	84
Mesures	85
Présentation des résultats	85
VII — Remarque sur l'épaisseur des gouttes	85

RENOI — N° 6 — <i>Liste et composition des métaux utilisés comme supports</i>	87
---	----

RENOI — N° 7 — <i>Dimensions des émeris commerciaux et des rayures correspondantes sur acier inoxydable</i>	89
---	----

CHAPITRE II — RÉSULTATS ANTÉRIEURS	91
--	----

CHAPITRE III — RECHERCHES EXPERIMENTALES

A) *Supports liquides*

1) — Liquides polaires sur l'eau ou le mercure	93
2) — Liquides non polaires sur l'eau	93
3) — Liquides non polaires sur le mercure	95
4) — Mélanges de liquides polaires et non polaires sur l'eau	95

B) *Supports solides*

I — MÉTAUX POLIS AU FEUTRE

1) — Liquides polaires	96
2) — Liquides non polaires	97
3) — Liquides volatils	101

II — SUPPORTS POLIS NON MÉTALLIQUES

1) — Liquides polaires sur le verre	102
2) — Liquides non polaires sur le verre	102
3) — Surfaces autres que le verre	103

III — MÉTAUX NON POLIS	
1) — Liquides non polaires	105
2) — Liquides polaires	106
IV — SURFACES SABLÉES OU POREUSES	108
V — SURFACES MÉTALLISÉES	108
VI — MÉLANGES DE LIQUIDES POLAIRES ET NON POLAIRES	
1) — Sur métaux polis	110
2) — Sur métaux dépolis, décapés - sablés	110
VIII — LIQUIDES VOLATILS	111
VIII — SUPPORTS HÉTÉROGÈNES	
1) — Huile de paraffine	112
2) — Acide oléïque	112
3) — Surfaces métallisées par projection ther- mique ou cathodique	112
4) — Autres surfaces hétérogènes	113
IX — SUPPORTS LIQUIDES VISQUEUX	113
X — RÉSUMÉ	114
Tableau n° 1 résumant les modes d'étalement des liquides	116
Tableau n° 2 : vitesse moyenne d'étalement des liquides	118

TROISIEME PARTIE

CONCLUSIONS	121
-------------------	-----

BIBLIOGRAPHIE

RENVOIS BIBLIOGRAPHIQUES	127
TABLE DES PLANCHES ET DIAGRAMMES HORS-TEXTE ...	147
TABLE DES MATIERES	149



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

MOMENT POLAIRE DES MOLÉCULES

Vu et approuvé :

Marseille, le 19 février 1946

Le Doyen,

E. TRAYNARD

Vu et permis d'imprimer :

Aix-en-Provence, le 22 février 1946

Le Recteur,

GAU

